

GEAN DELISE LEAL PASQUALI VARGAS

**TRATAMENTO TERCIÁRIO DE ESGOTO SANITÁRIO ATRAVÉS
DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A OBTENÇÃO
DE ÁGUAS DE REUSO**

Florianópolis, SC

2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO – CTC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**TRATAMENTO TERCIÁRIO DE ESGOTO SANITÁRIO ATRAVÉS DE
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A OBTENÇÃO DE ÁGUAS DE
REUSO**

GEAN DELISE LEAL PASQUALI VARGAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química do
Centro Tecnológico da Universidade Federal
de Santa Catarina para obter o título de
Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a.Dr^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Co-orientador: Prof. Dr. Rer.Nat. Humberto Jorge José

**Florianópolis, SC
2008**

*“Esta conquista dedico a minha
família, pelo apoio e carinho, e a meu
companheiro, amigo de todas as
horas pela força, paciência e amor...
meu querido Marcos”.*

*Dizem que o que procuramos é um sentido
para a vida. Penso que o que procuramos são
experiências que nos façam sentir
que estamos vivos.*

(J. Campbell)

AGRADECIMENTOS

À Professora Regina minha querida orientadora, pela oportunidade de poder trabalhar ao seu lado, pela sua disponibilidade em compartilhar seus conhecimentos e acima de tudo, obrigado pela dedicação, carinho, atenção, minha eterna admiração.

Ao Prof. Humberto, pela co-orientação por contribuir no desenvolvimento do meu trabalho e pelos momentos de alegria compartilhados.

Aos membros da banca, por terem aceitado o convite de participar na avaliação deste trabalho, em especial ao professor Marco Di Luccio que prontamente nos forneceu a cepa do microorganismo utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus queridos amigos e colegas de trabalho, meus parceiros do LEMA, pelo apoio, carinho e principalmente por compartilharem comigo os momentos de descontração, alegria em especial por sua amizade: Deisi, José Luciano (Branco), Leonardo, Vinícius, Silvia, Elaine, Rênnio, Luciano (Pretinho), Ademir (Piu-Piu), Rodrigo, Michele, Elis, José Luiz, e em especial minhas queridas amigas Ticiane e Glória, parceiras de todas as horas.

À bolsista Deisi Spricigo, por sua disponibilidade e dedicação, auxiliando sempre que lhe foi solicitado.

A minha amiga Eliane Garcia a mais sincera gratidão por ter compartilhado minhas alegrias e tristezas.

Ao nosso querido Edivilson secretário do curso de Pós-Graduação, pelo seu empenho e ajuda sempre que solicitada.

Ao meu querido Marcos, pelo amor, carinho, paciência, apoio e compreensão em todos os momentos desta jornada, “amo você guri”.

À minha mãe e irmãos por acreditarem na minha capacidade e estarem sempre ao meu lado, “amo muito vocês”.

À Universidade Federal de Santa Catarina em principal ao Departamento de Engenharia Química e Alimentos pelo apoio técnico e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
SIMBOLOGIA.....	xv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	02
2. OBJETIVOS.....	06
2.1 <i>Objetivos específicos</i>	06
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	08
3.1 <i>Esgoto Sanitário Doméstico</i>	08
3.2 <i>Tecnologias de Tratamento de Esgoto Sanitário</i>	09
3.2.1 Lodos ativados	10
3.2.2 Técnicas de Desinfecção	12
3.2.2.1 Filtração em meio granular	14
3.2.2.1.1 Perda de Carga	15
3.2.2.2 Radiação Ultra Violeta (UV)	17
3.2.2.3 Desinfecção por H ₂ O ₂	18
3.2.3 Substâncias específicas no esgoto sanitário	22
3.3 <i>Tecnologias de Tratamento Terciário de efluentes</i>	23
3.3.1 Filtração	23
3.3.2 Operações com Membranas	24
3.4 <i>Oxidação Avançada</i>	25
3.4.1 Ozonização	28
3.4.2 Ozônio/UV	29

3.4.3 Ozônio/H ₂ O ₂	30
3.4.4 Peróxido de Hidrogênio- H ₂ O ₂ /UV	31
3.4.5 Processo Fenton Heterogêneo	32
3.4.6 Processo Foto-Fenton	36
3.4.7 Fotocatálise	37
3.4.8 Adsorção	39
3.4.9 Filtração Adsorção e Oxidação Catalítica	40
3.5 Restrições ao reuso de águas	42
4. MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1 Meio granular de filtração	46
4.1.1 Caracterização do adsorvente AdC e catalisador heterogêneo CP	46
4.2 Efluente	47
4.2.1 Esgoto Sanitário Tratado	47
4.2.2 Efluente Sintético	48
4.2.2.1 Preparo do efluente sintético	48
4.3 Metodologia	48
4.3.1 Adsorção	49
4.3.1.1 Isotermas de Adsorção	49
4.3.2 Filtração	50
4.3.2.1 Seleção do meio granular - Filtração adsorção do esgoto sanitário	50
4.3.3 Cinética de oxidação não catalítica	51
4.3.3.1 Cinética de oxidação não catalítica – Inativação de Coliformes totais e <i>Escherichia coli</i> com H ₂ O ₂	51
4.3.3.2 Cinética de oxidação não catalítica – Efeito do pH	52
4.3.4 Cinética de oxidação catalítica	52
4.3.4.1 Cinética de oxidação catalítica com H ₂ O ₂	52
4.3.5 Filtração do esgoto sanitário tratado (EST) e efluente sintético	53

4.3.5.1 Tratamento oxidativo em leito fixo – Efluente Sintético (<i>Escherichia coli</i> ATCC-25922)	53
4.3.5.2 Tratamento oxidativo do Esgoto Sanitário Tratado (EST) em leito fixo	53
4.3.5.3 Avaliação da barreira física do leito granular juntamente com a oxidação catalítica na remoção de Coliformes totais	54
4.3.5.4 Filtração e oxidação não simultâneas	54
4.3.6 Foto-Fenton, Fenton, peroxidação e peroxidação catalítica do efluente sintético	55
4.3.7 Análise de Substâncias Específicas	56
4.3.8 Avaliação da estabilidade do catalisador CP	56
4.3.9 Filtração adsortiva e filtração adsortiva/oxidação catalítica do EST – Planta Piloto	57
4.4 Métodos Analíticos	58
4.4.1 Caracterização do Efluente de esgoto sanitário tratado (EST)	58
4.4.2 DQO – Demanda Química de Oxigênio	58
4.4.3 Peróxido de Hidrogênio residual	58
4.4.4 Cor	59
4.4.5 Turbidez	59
4.4.6 Análise de sólidos	59
4.4.7 Medida de pH	59
4.4.8 Análise de Coliformes totais e <i>Escherichia coli</i>	60
4.4.9 Análise cromatográfica	60
4.4.9.1 Extração em Fase Sólida (SPE)	60
4.4.10 Análise de Microscopia Óptica	60
4.4.11 Análise de Ferro Solúvel	60
4.4.12 Análise de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios –X)	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 Resultados Preliminares	65

5.2 Seleção do material granular utilizado no tratamento terciário de esgoto sanitário tratado para reuso	74
5.3 Avaliação da perda de carga durante o tratamento terciário de esgoto sanitário tratado para reuso de água através da filtração adsortiva em leito de carvão granular	89
5.4 Inativação de <i>Escherichia coli</i> e de Coliformes totais através da peroxidação não catalítica – Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH	106
5.5 Cinética de desinfecção de esgoto sanitário através da oxidação catalítica com H ₂ O ₂	123
5.6 Identificação de substâncias recalcitantes presentes no efluente de esgoto sanitário tratado (EST) e esgoto sanitário tratado oxidado (ESTO).....	140
5.7 Filtração adsortiva/oxidativa do esgoto sanitário tratado e efluente sintético contendo <i>Escherichia coli</i> ATCC-25922	162
5.8 Inativação de <i>Escherichia coli</i> através de processos fotoquímicos	183
5.9 Mudanças nas características texturais e químicas do catalisador CP após os tratamentos de adsorção e peroxidação catalítica, filtração adsortiva e filtração adsortiva/oxidação catalítica	195
5.10 Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso – Avaliação de uma planta piloto	209
6 CONCLUSÕES	236
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	241
8 APÊNDICE	263

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Padrões básicos para água de reuso	03
Tabela 3.1: Características dos níveis de tratamento de esgoto	08
Tabela 3.2: Potencial de oxidação de alguns oxidantes	26
Tabela 3.3: Sistemas típicos dos processos oxidativos avançados	27
Tabela 3.4: Parâmetros k e K do modelo de L-H	35
Tabela 3.5: Critérios de proteção contra microorganismos patog. para reuso de água	44
Tabela 4.1: Análise química e a caracterização textural do AdC e do CP	47
Tabela 4.2: Características do esgoto sanitário tratado (EST)	48
Tabela 4.3: Características da coluna	50
Tabela 4.4: Experimentos em coluna com e sem peróxido de hidrogênio	53
Tabela 4.5: Características dos experimentos cinéticos em leito fixo	54
Tabela 4.6: Condições experimentais utilizadas nos testes	55
Tabela 4.7: Tratamentos sofridos pelas amostras avaliadas através do LC-MS	56
Tabela 5.1.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST).....	68
Tabela 5.1.2: Parâmetros obtidos através das isotermas para diferentes pHs	71
Tabela 5.2.1: Análise química e caracterização textural do AdC e CP	78
Tabela 5.2.2: Detalhamento dos meios granulares e das condições operacionais	80
Tabela 5.2.3: Características do esgoto sanitário tratado (EST).....	80
Tabela 5.3.1: Características da coluna de filtração e condições experimentais	96
Tabela 5.3.2: Características do esgoto sanitário tratado (EST).....	96
Tabela 5.4.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)	109
Tabela 5.4.2: Constantes de inativação da <i>Escherichia coli</i> para diferentes pHs, obtidas a partir do modelo de Hom Modificado.....	114
Tabela 5.5.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)	126
Tabela 5.5.2: Constantes de velocidade das reações	128
Tabela 5.6.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)	142
Tabela 5.6.2: Tratamentos administrados nas amostras avaliadas através do LC-MS	143
Tabela 5.7.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)	164
Tabela 5.7.2: Experimentos em coluna com e sem H ₂ O ₂	165

Tabela 5.7.3: Características dos experimentos cinéticos em leito fixo.....	166
Tabela 5.8.1: Condições experimentais utilizadas nos testes fotocatalíticos	187
Tabela 5.9.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)	198
Tabela 5.9.2: Análise de Ferro total das amostras do catalisador CP.....	201
Tabela 5.9.3: Elementos químicos (%) encontrados nas amostras analisadas por XPS....	206
Tabela 5.10.1: Padrões de água de reuso adotados neste estudo	210
Tabela 5.10.2: Características do esgoto sanitário tratado (EST).....	212
Tabela 5.10.3: Dados para o dimensionamento dos filtros.....	228
Tabela 5.10.4: Análise de custo capital e operacional da estação de reuso de EST.....	230
Tabela 5.10.5: Padrões de qualidade de água de reuso e comparação com os resultados obtidos neste trabalho.....	231

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema simplificado do processo de lodos ativados.....	11
Figura 3.2: Sistema contínuo de lodos ativados	12
Figura 3.3: Processos de desinfecção de esgotos sanitários	14
Figura 3.4: Reações com ozônio.....	28
Figura 3.5: Decomposição do H_2O_2 com o tempo, em pH 6 (concentração do catalisador = 300g/L e % Fe_2O_3 no catalisador = 0.84; ■ 1g/L; Δ 2.5g/L; ♦ 5g/L; ◇ 7.5g/L; ▲ 11g/L; □ 12.5g/L.....	35
Figura 3.6: Modelo para o sistema Foto-fenton	37
Figura 3.7: Diagrama da banda de energia de uma partícula de TiO_2	39
Figura 4.1: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do AdC (a), CP (b).....	46
Figura 4.2: Fluxograma da metodologia experimental.....	49
Figura 4.3: Representação esquemática do sistema experimental.....	51
Figura 4.4: Representação esquemática do sistema de filtração em fluxo descendente	54
Figura 4.5: Esquema da unidade piloto	57
Figura 5.1: Fluxograma do capítulo resultados e discussão.....	63
Figura 5.1.1: Equilíbrio de adsorção de <i>Escherichia coli</i> sobre o catalisador CP (T=26°C; volume de líquido de 200mL; pH 6).....	69
Figura 5.1.2: Equilíbrio de adsorção de <i>Escherichia coli</i> sobre o catalisador CP (T=26°C; volume de líquido de 200mL; pH 7,5).....	70
Figura 5.1.3: Equilíbrio de adsorção de <i>Escherichia coli</i> sobre o catalisador CP (T=26°C; volume de líquido de 200mL; pH 9).....	70
Figura 5.1.4: Equilíbrio de adsorção de Coliformes totais sobre o catalisador CP (T=26°C; volume de líquido de 200mL; pH 7.24).....	71
Figura 5.2.1: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do AdC (a), CP (b).....	77
Figura 5.2.2: Microscopia Óptica do CP (ampliação 100 vezes).....	78

Figura 5.2.3: Representação esquemática do sistema experimental - (FDD – filtração em escoamento descendente; FDA - filtração em escoamento ascendente).....	79
Figura 5.2.4: Remoção de DQO, turbidez e cor usando AdC (a) e areia (b) em fluxo ascendente.....	82
Figura 5.2.5: Remoção de DQO, turbidez e cor usando AdC em fluxo descendente de filtração: (a) $0,50 < d_2 < 1,68$ mm, porosidade do leito 0,364; (b) $0,42 < d_1 < 1,00$ mm, porosidade do leito 0,400, (c) CP com 0,81mm e porosidade do leito de 0,457.....	84
Figura 5.2.6: Remoção de DQO, turbidez e cor usando areia em fluxo descendente de filtração: (a) $0,50 < d_2 < 1,68$ mm, porosidade do leito 0,332; (b) $0,42 < d_1 < 1,00$ mm, porosidade do leito 0,404.....	84
Figura 5.3.1: Representação esquemática do sistema experimental - (FDD – filtração em escoamento descendente; FDA – filtração em escoamento ascendente).....	95
Figura 5.3.2: Perda de carga por unidade de comprimento do leito (H/L) na filtração do EST utilizando AdC como meio granular, em escoamento descendente ($d_2 = 1,09$ curvas A) e ($d_1 = 0,71$ curvas B).....	98
Figura 5.3.3: Perda de carga por unidade de comprimento do leito (H/L) na filtração do EST usando (a) AdC ($d_0 = 0,48$, $d_1 = 0,71$ e $d_3 = 2,03$ mm); e (b) Areia ($d_0 = 0,48$, $d_1 = 0,71$ $d_2 = 1,09$ e $d_3 = 2,03$ mm), em fluxo ascendente e com tempo de residência de 4 minutos.....	99
Figura 5.3.4: Perda de carga por unidade de comprimento do leito misto composto de 60% Areia e 40% de AdC em fluxo descendente.....	101
Figura 5.3.5: Perda de carga por unidade de comprimento na filtração descendente em leito granular de areia (d_1 médio = 0,71mm).....	102
Figura 5.3.6: Perda de carga por unidade de comprimento na filtração descendente em leito de areia (d_2 médio = 1,09mm).....	103
Figura 5.3.7: Perda de carga por unidade de comprimento do leito granular de CP ($d = 0,81$ mm) em fluxo descendente, com tempo de residência de 10 minutos....	104

Figura 5.4.1: Cinética de inativação de <i>Escherichia coli</i> usando diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ (símbolos: resultados experimentais; linhas: simulação)....	113
Figura 5.4.2: Cinética de inativação não catalítica de <i>Escherichia coli</i> usando diferentes pHs (Concentração inicial de H ₂ O ₂ = 100 mg/L).....	114
Figura 5.4.3: Contagem de coliformes totais por diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, com tempo de contato de 10 minutos.....	115
Figura 5.4.4: Inativação de Coliformes Totais em função de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio com tempo de contato de 10 minutos.....	116
Figura 5.4.5: Cinética de inativação de coliformes totais no EST pelo peróxido de hidrogênio (pH =7,5).....	117
Figura 5.4.6: Cinética de inativação de coliformes totais no EST utilizando-se diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ (pH = 7,4)	118
Figura 5.4.7: Velocidade inicial de inativação de Coliformes versus concentração inicial de H ₂ O ₂ . (Pontos: experimentais; Linha: ajuste da dependência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio à n-ésima potência: n=0,56).....	119
Figura 5.4.8: Cinética de inativação de coliformes totais no EST utilizando diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (símbolos: resultados experimentais; linhas: simulação).....	120
Figura 5.5.1: Cinética de inativação catalítica de <i>E. coli</i> utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e dosagem de catalisador: (a) Dosagem de catalisador = 5g/L de CP, (b) Dosagem de catalisador = 10g/L, (c) Dosagem de catalisador = 20g/L e (d) Dosagem de catalisador = 40g/L.	131
Figura 5.5.2: Inativação de Coliformes totais no experimento cinético com H ₂ O ₂ e catalisadores heterogêneos.....	132
Figura 5.5.3: Cinéticas de inativação de Coliformes totais com H ₂ O ₂ e catalisador heterogêneo CP: (a) 5g/L, (b)10 g/L, (c) 20 g/L e (d) 40g/L de catal. CP.....	135
Figura 5.5.4: Cinética de inativação catalítica de Coliformes totais utilizando diferentes concentrações de H ₂ O ₂ e dosagem de catalisador de 10g/L.....	136
Figura 5.6.1: LC-MS “total ion current traces” (TIC): (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e (c) EST tratado com	

100 mg/L de H ₂ O ₂ e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.....	145
Figura 5.6.2: Espectro de massa MS do TIC: (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e (c) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 min.....	147
Figura 5.6.3: Estruturas dos compostos identificados	148
Figura 5.6.4: LC-ESI(+)-MS “total-ion current”, traços mássicos da Carbamazepina extraídos tR = 10,63 min. (EST) (a), EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ (b) (tR =10,63) e EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e 10 g/L de catalisador CP (c) tR = 10,66 min.....	150
Figura 5.6.5: LC-ESI(+)-MS Espectro de massa do composto Carbamazepina: (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e (c) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.....	151
Figura 5.6.6: LC-ESI(+)-MS Espectro de massa do composto Enrofloxacin: (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e (c) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.....	154
Figura 5.6.7: LC-ESI(+)-MS Espectro de massa do composto Ofloxacin: (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e (c) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.....	156
Figura 5.6.8: LC-ESI(+)-MS Espectro de massa do composto Metronidazol: (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e (c) EST tratado com 100 mg/L de H ₂ O ₂ e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.....	158
Figura 5.7.1: Representação esquemática do sistema (FDD – filtração em fluxo descendente).....	166
Figura 5.7.2: Remoção de <i>Escherichia coli</i> ATCC-25922 em leito fixo de CP com (concentração de H ₂ O ₂ 100 mg/L) e sem adição de H ₂ O ₂ (tempo de residência = 10 minutos).....	168

Figura 5.7.3: Remoção da Turbidez (FTU) em função de diferentes concentrações de H_2O_2 , com tempo de residência de 10 minutos.....	170
Figura 5.7.4: Remoção da Cor (mg/L PlCo) em função de diferentes concentrações de H_2O_2 , com tempo de residência de 10 minutos.....	171
Figura 5.7.5: Remoção da DQO (mg O_2 /L) em função de diferentes concentrações de H_2O_2 , com tempo de residência de 10 minutos.....	172
Figura 5.7.6: Contagem de Coliformes totais em função de diferentes concentrações de H_2O_2	173
Figura 5.7.7: Remoção de Coliformes totais (%) em função de diferentes concentrações de H_2O_2 , com leito de catalisador CP.....	175
Figura 5.7.8: Remoção média de Coliformes totais (%) através do processo de filtração adsortiva.....	176
Figura 5.7.9: Remoção de Coliformes totais utilizando areia e CP como material granular [H_2O_2] ₀ =100 mg/L de peróxido de hidrogênio, em reator recirculante.....	177
Figura 5.7.10: Remoção de turbidez em função do volume de EST nos tratamentos seqüenciais.....	178
Figura 5.7.11: Remoção de cor em função do volume de EST nos trat. seqüenciais.....	179
Figura 5.7.12: Quantificação de Coliformes totais no tratamento seqüencial	180
Figura 5.8.1: Sistema reacional para as reações fotoquímicas.....	186
Figura 5.8.2: Cinética de inativação da bactéria <i>Escherichia coli</i> utilizando diferentes processos. Sistema UV/ H_2O_2 / Fe^{3+} (◇), UV/ Fe^{3+} (■), UV (Δ), UV/ H_2O_2 (×), H_2O_2 / CP catalisador sólido (□). A concentração de H_2O_2 nos experimentos foi 100 mg/L e a concentração de Fe^{3+} foi de 1 mg/L com exceção da reação com catalisador sólido CP onde a concentração foi de 0,77mg/L.....	188
Figura 5.8.3: Porcentagem de inativação da bactéria <i>Escherichia coli</i> em diferentes sistemas de POAs utilizando a radiação UV em função do tempo de operação. Sistema UV/ H_2O_2 / Fe^{3+} (◇), UV/ Fe^{3+} (■), UV (Δ), UV/ H_2O_2 (×), H_2O_2 / CP catalisador sólido (□). A concentração de H_2O_2 nos experimentos foi 100 mg/L e a concentração de Fe^{3+} foi de 1 mg/L com exceção da reação com catalisador sólido CP onde a concentração foi de 0,77mg/L.....	189

Figura 5.8.4: Porcentagem de inativação da bactéria *Escherichia coli* em diferentes sistemas de POAs em função do tempo de operação. Sistema UV/H₂O₂/Fe³⁺(◇) e Fenton Homogêneo (▲), H₂O₂/CP catalisador sólido (□). A concentração de H₂O₂ nos experimentos foi 100 mg/L e a concentração de Fe³⁺ foi de 1 mg/L com exceção da reação com catalisador sólido CP onde a concentração foi de 0,77mg/L.....191

Figura 5.9.1: (a) e (b) catalisador sólido CP recoberto com óxido de ferro lavado (100x 2088x1550); (c) e (d) catalisador CP filtração adsortiva do EST (100x 2088x1550); (e) e (f) catalisador CP filtração adsortiva/oxidação em presença de H₂O₂ (250mg/L) do EST (100x 2088x1550); (g) e (h) catalisador CP após adsorção de efluente sintético durante 24 horas em pH inicial 6 (100x 2088x1550).....200

Figura 5.9.2: Análise de XPS para o C1s (a) Amostra de carvão CP virgem (corrigido em 6,7 eV); (b) amostra do carvão CP utilizado no experimento de adsorção do efluente sintético (corrigido em 7,8 eV); (c) carvão CP tratado com 100 mg/L de H₂O₂ durante 60 min. (corrigido em 6,7 eV); (d) carvão CP tratado com 100 mg/L de H₂O₂ em presença do efluente sintético durante 60 min. (corrigido em 6,5 eV).....202

Figura 5.9.3: Análise de XPS para o O1s (a) Amostra de carvão CP virgem (corrigido em 6,7 eV); (b) amostra do carvão CP utilizado no experimento de adsorção do efluente sintético (corrigido em 7,8 eV); (c) carvão CP tratado com 100 mg/L de H₂O₂ durante 60 min. (corrigido em 6,7 eV); (d) carvão CP tratado com 100 mg/L de H₂O₂ em presença do efluente sintético durante 60 min. (corrigido em 6,7 eV).....204

Figura 5.9.4: Análise de XPS para o S2p (a) Amostra de carvão CP virgem (corrigido em 6,7 eV); (b); (c) carvão CP tratado com 100 mg/L de H₂O₂ durante 60 min. (corrigido em 6,7 eV).....204

Figura 5.9.5: Análise de XPS para o Fe2p (a) Amostra de carvão CP virgem (corrigido em 6,7 eV); (b) amostra do carvão CP utilizado no experimento de adsorção do efluente sintético (corrigido em 7,8 eV); (c) carvão CP tratado com 100 mg/L de H₂O₂ durante 60 min. (corrigido em 6,7 eV); (d) carvão CP tratado com

100 mg/L de H ₂ O ₂ em presença do efluente sintético durante 60 min. (corrigido em 6,5 eV).....	205
Figura 5.10.1: Esquema da unidade piloto.....	213
Figura 5.10.2: Aparato experimental.....	213
Figura 5.10.3: Remoção da Turbidez (média dos 5 dias de operação) em função do tempo de operação do sistema. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 100mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	215
Figura 5.10.4: Remoção da Turbidez (média dos 5 dias de operação) em função do tempo de operação do sistema. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 175mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	216
Figura 5.10.5: Remoção da Turbidez (média dos 5 dias de operação) em função do tempo de operação do sistema. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 250mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	217
Figura 5.10.6: Remoção de Coliformes Totais (média de 5 dias) em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 100mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	218
Figura 5.10.7: Remoção de Coliformes Totais (média de 5 dias) em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 175mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	220
Figura 5.10.8: Remoção de Coliformes Totais (média de 5 dias) em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e	

filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 250mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	221
Figura 5.10.9: Remoção de Cor (média de 5 dias) em função do tempo de operação . (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 100mg/L de H ₂ O ₂ , filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	222
Figura 5.10.10: Remoção de Cor (média de 5 dias) em função do tempo de operação . (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 175mg/L de H ₂ O ₂ , filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	223
Figura 5.10.11: Remoção de Cor (média de 5 dias) em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 250mg/L de H ₂ O ₂ , filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	223
Figura 5.10.12: Remoção DQO (média de 5 dias) da em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 100mg/L de H ₂ O ₂ , filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	224
Figura 5.10.13: Remoção DQO (média de 5 dias) da em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 175mg/L de H ₂ O ₂ , filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	225
Figura 5.10.14: Remoção DQO (média de 5 dias) da em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 250mg/L de H ₂ O ₂ , filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).....	226
Figura 5.10.15: Esquema de cada unidade isolada.....	229

SIMBOLOGIA

AdC	-	adsorvente
Abs		absorbância
BET	-	Área superficial (método Brunnauer, Emmett e Teller , 1938) – [m ² .g ⁻¹]
CP	-	catalisador sólido recoberto com óxido de ferro
C	-	concentração do residual do agente oxidante
C ₀	-	concentração inicial do agente oxidante
DBO ₅	-	Demanda biológica de oxigênio, 5 dias
DQO		Demanda química de oxigênio
dp	-	diâmetro da partícula
ESI	-	electrospray ionisation
EST	-	esgoto sanitário tratado
ESTF	-	esgoto sanitário tratado filtrado
ESTO	-	esgoto sanitário tratado oxidado
ESTFO-		esgoto sanitário tratado filtrado e oxidado
FDD	-	filtração em fluxo descendente
FDA	-	filtração em fluxo ascendente
FTU	-	unidade formazina de turbidez
H ₂ O ₂	-	peróxido de hidrogênio
HO*	-	radical hidroxil
hν		irradiação ultravioleta
I ₀	-	perda de carga no tempo zero
K	-	constante cinética
K _a	-	constante de equilíbrio de adsorção
K _c	-	constante de Carman Kozeny
k	-	constante de velocidade
LC-MS-		Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massa
MS	-	espectro de massa
mgPtCo/L-		miligramas de platina cobalto por litro
m	-	constante de redução do H ₂ O ₂
n	-	constante de concentração ou coeficiente de diluição

N	-	concentração de microrganismos
N_0	-	concentração inicial de microrganismos
NMP	-	número mais provável
N_{VL}		número de volumes de leito
POA		Processos oxidativos avançados
PVC	-	poli (cloreto de vinila)
Q	-	vazão
q	-	número de bactérias adsorvido por unidade de massa de sólido
R		radical orgânico
RH	-	composto orgânico
r	-	velocidade de reação
SEM	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
SPE	-	extração em fase sólida
T	-	temperatura
TIC	-	traços iônicos totais
Tr	-	tempo de residência
t	-	tempo
UV	-	ultravioleta
V_T	-	volume total de efluente
V_L	-	volume do leito granular
V_v	-	volume de espaços vazios no interior do leito
XPS	-	Espectroscopia Eletrônica de raios-X
λ	-	comprimento de onda
τ	-	parâmetro de identificação do modelo obtido por linearização
μ		viscosidade
ε		porosidade do leito
ρ		massa específica
ρ_L		densidade do líquido
v		velocidade intersticial
σ_v	-	volume do sólido depositado
ϕ	-	esfericidade

RESUMO

Atualmente a escassez de água tem se tornado um problema real e presente em âmbito mundial, devido ao aumento constante na demanda deste recurso em relação a sua oferta. Neste contexto, têm sido propostas alternativas para viabilizar a reutilização de águas com qualidade inferior, como as de esgotos domésticos tratados, para usos menos restritivos, reduzindo assim o consumo de água potável e disponibilizando-a para fins mais nobres. Uma das maiores limitações com relação à reutilização de águas provenientes de esgoto sanitário tratado é a presença de microrganismos patogênicos. O uso de cloro e seus derivados tem sido descartado, devido à formação de subprodutos mutagênicos e carcinogênicos. Outros desinfetantes alternativos como a radiação UV, H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e o ozônio são considerados menos perigosos. Peróxido de hidrogênio é um oxidante forte, mas a oxidação somente com peróxido de hidrogênio não é efetiva no tratamento de compostos refratários devido às lentas cinéticas de oxidação. Assim, é necessário combinar o uso de H_2O_2 com luz UV ou com sais de ferro. A oxidação catalítica em fase líquida com H_2O_2 tem se mostrado um processo eficiente na destruição de diversos compostos orgânicos. Contudo, a estabilidade do catalisador é ainda um problema a ser contornado, uma vez que a fase ativa, constituída por óxidos de ferro, pode ser lixiviada para a fase líquida e o catalisador perde sua atividade. O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho do processo Fenton heterogêneo, em reator de leito fixo, na destruição de Coliformes totais, remoção de sólidos suspensos e de sólidos dissolvidos como método de tratamento terciário de águas servidas. Foi utilizado um compósito constituído de óxidos de ferro depositados sobre carvão mineral como catalisador heterogêneo. O efeito da concentração de H_2O_2 e do tempo de residência no reator foram avaliados. Foi proposto um mecanismo de reação que descreve o processo de oxidação catalítica e não catalítica por peróxido de hidrogênio. A cinética de inativação não catalítica de Coliformes foi avaliada em reator descontínuo e obedeceu o modelo de Hom modificado. Na presença do catalisador heterogêneo a inativação de coliformes é resultado das reações catalíticas e não catalíticas. O catalisador sólido possui capacidade adsortiva desprezível. Testes realizados em reator de leito fixo em escala de laboratório e em escala piloto mostraram que a remoção de Coliformes é resultado da retenção física entre as partículas, e pelas reações homogêneas e heterogêneas

de peroxidação. Os resultados também mostram que o catalisador é eficiente apresentando alta estabilidade, acelerando a decomposição do H_2O_2 , resultando assim em uma elevada remoção dos parâmetros de controle de qualidade da água.

ABSTRACT

Currently the water scarcity has become a real and present problem worldwide, due to the constant increase in the demand of this resource. Alternatives to make possible the reuse of water with inferior quality for less restrictive uses, as treated domestic sewer have been proposed, thus reducing the drinking water consumption and increasing its availability for nobler uses. One of the most important limitations for reuse of treated sanitary sewer is the presence of pathogenic microorganisms. The use of chlorine and its derivatives has been discouraged, due to the formation of mutagenic and carcinogenic by-products. Other alternative disinfectants, such as UV radiation, H_2O_2 , H_2O_2 /UV and ozone are less dangerous and deserve technical and economic attention. Hydrogen peroxide is a strong oxidant, but the oxidation with hydrogen peroxide is not effective in the decomposition of refractory compounds, since the oxidation rate is too low. Thus, it is necessary to combine the use of H_2O_2 with UV light or iron salts. The liquid phase catalytic oxidation with H_2O_2 has shown to be an efficient process to decompose several organic compounds. However, the stability of the catalyst is still a problem to be overcome; since the active phase is composed by iron oxides that are easily leached to the liquid phase causing the loss of catalyst activity. The objective of this work is to evaluate the performance of heterogeneous Fenton process in a fixed bed reactor, to eliminate total coliforms, and to remove dissolved solid and suspended solid as a method of tertiary served water treatment. A new composite of iron oxides deposited on mineral coal was used as catalyst. The effect of the concentration of H_2O_2 and the time of residence in the reactor were evaluated. A reaction mechanism that describes the catalytic process and non-catalytic oxidation for hydrogen peroxide was proposed. The kinetics of catalytic and non-catalytic inactivation of coliforms was evaluated in batch and continuous reactors. The non-catalytic coliforms and *E. coli* inactivation followed the modified Hom mechanism. In the presence of the solid catalyst the inactivation of *E. coli* is a result of catalytic and non-catalytic reactions but the adsorption capacity of *E. coli* is negligible. The experimental tests performed in fixed bed reactor in laboratory and pilot scale showed that the *E. coli* and total coliforms removal was a result of physical retention between the particles of the catalyst, homogeneous and heterogeneous reactions. The catalyst was efficient to destroy *E. coli* and total coliforms

presenting high stability and increase of decomposition of the H_2O_2 resulting in a high removal of parameters of the water quality control.

1-Introdução

1. INTRODUÇÃO

A água, como recurso natural finito e de valor econômico e social incalculável, é essencial à existência e bem estar do homem e à conservação dos ecossistemas do planeta. Durante anos este recurso foi considerado infinito, visto que a generosidade da natureza fazia crer em inesgotáveis e renováveis mananciais (Vargas et al., 2007).

Com o crescimento demográfico mundial desordenado, a demanda por água potável se tornou muito maior que a sua disponibilidade, sendo este quadro agravado pela má distribuição das precipitações pluviométricas e por seu manejo inadequado. Outro fator relevante quando se trata do consumo de água é o uso extensivo na agricultura, pois esta depende de um suprimento de água a níveis que a sustentabilidade não poderá ser mantida, sem que critérios inovadores de gestão deste recurso sejam propostos e implantados (Mancuso e Santos, 2003; EPA, 2004; Madungwe e Sakuringwa, 2007).

Atualmente o Brasil e as demais regiões áridas e semi-áridas do mundo já sofrem limitações em seu desenvolvimento urbano nos setores agrícolas e industriais, ocasionadas pela escassez da água (Hespanhol, 2005). Águas com qualidade inferior, como esgotos domésticos, águas de drenagens agrícolas, águas salobras e águas residuárias industriais, devem ser consideradas fontes alternativas de captação para usos menos restritivos (Hespanhol, 2005, Brito e Tinôco, 2000; Sonune e Ghate, 2004).

O reuso de águas residuárias para fins menos restritivos não potáveis, (agrícolas, paisagísticos, industriais, recreacionais, recarga de aquíferos, manutenção dos cursos de água) busca a redução do consumo de água potável disponibilizando-a para fins mais nobres. No entanto, possibilidades e formas potenciais de reuso dependem das características da água, condições de aplicação e fatores locais. A qualidade da água utilizada e o objetivo específico do reuso estabelecerão os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e os custos de capital, operação e manutenção.

Algumas iniciativas no Brasil buscam regulamentar o uso racional dos recursos hídricos, bem como do reuso para fins não potáveis, resultado de reuniões realizadas pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos e pela iniciativa da Câmara Técnica de Ciências e

Tecnologia na criação de um grupo de trabalho encarregado de estabelecer diretrizes, propor instrumentos legais e normativos e mecanismos de articulação com outros setores, relacionados ao tema reuso de água.

A falta de uma legislação específica que oriente as ações no setor, dificulta a utilização segura da água de reuso a partir do efluente final das estações de tratamento (Semura, et al., 2004). A Tabela 1.1 apresenta os padrões básicos propostos por Semura, et al., 2004, para água de reuso.

Tabela 1.1: Padrões básicos para água de reuso (Semura et al., 2004)

	Cloro residual livre, mg/L	DBO ₅ , mg/L	Sólidos solúveis totais, mg/L	Coliformes fecais (NMP/100 mL)	Turbidez (NTU)	pH	Helmintos (ovos/L)	Óleos e graxas, mg/L
OMS		-	-	<1000	-	-	<1	-
Espanha		<25	<35	≤200	<20	6,0 a 9,0	-	-
México		<30	<30	<1000	-	-	≤5	<15
Semura et al., 2004	2 a 6	<25	<35	<200	<20	6,0 a 9,0	-	Visualmente ausente
Flórida (EUA)		<20	<5	Nd em 75% das amostras	<20	-	-	-

O reuso de águas, além de auxiliar na preservação das águas de melhor qualidade para o consumo humano é também uma barreira contra a contaminação dos corpos receptores (Brito e Tinôco, 2000). É também uma forma de redução de custos sendo que em várias regiões tem-se adotado a cobrança pela utilização deste recurso.

O desenvolvimento de tecnologias de tratamento terciário de águas residuárias tem sido o foco de diversos trabalhos. Dentre os diversos processos de tratamento utilizados, pode-se citar a filtração adsortiva, operações com membranas, filtros biológicos e processos oxidativos avançados (Sonune e Ghate, 2004; Arrojo et al., 2005; Bastos et al., 2005; Boake, 2006; Vargas et al., 2007). Estas tecnologias têm se destacado nos últimos anos, quando o objetivo do tratamento de águas é a desinfecção, visto que os tratamentos de águas convencionais, comumente são realizados através da cloração.

Os processos oxidativos avançados baseiam-se na oxidação da matéria orgânica presente nas águas, através dos radicais hidroxil formados pela decomposição de um agente oxidante. Entre os vários tipos de processos oxidativos, pode se destacar o processo Fenton heterogêneo, sendo este pouco explorado quanto à sua capacidade de oxidar a matéria

orgânica e microrganismos patogênicos, bem como do leito formado pelo catalisador granular funcionar como filtro auxiliando na remoção de sólidos suspensos.

As potenciais vantagens relacionadas à utilização do processo Fenton heterogêneo, encontram-se na possibilidade de se alcançar altas taxas de degradação de contaminantes sem a formação de lodo químico, ampla faixa de pH e com baixo consumo de peróxido de hidrogênio, além da possibilidade da eliminação da etapa de desinfecção. Considerando-se as vantagens acima apresentadas, torna-se necessário a avaliação das condições de tratamento terciário de esgoto sanitário visando o reuso de água, e análise da melhoria da qualidade da água de reuso através deste processo avançado de oxidação.

2-Objetivos

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o processo Fenton heterogêneo no tratamento terciário de esgoto sanitário tratado, utilizando um catalisador sólido (Fe_2O_3 /carvão) e peróxido de hidrogênio. Este processo avançado de oxidação permitirá o polimento e desinfecção do esgoto tratado, adequando as características físico-químicas e microbiológicas aos padrões exigidos para o reuso.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a capacidade adsortiva do compósito CP na remoção de contaminantes presentes no esgoto sanitário pré-tratado e na remoção de microrganismos patogênicos.
- Avaliar a capacidade adsortiva do compósito CP na remoção de contaminantes e microrganismos em coluna de leito fixo, através da filtração adsortiva.
- Estudar o tratamento terciário de esgoto sanitário através do processo Fenton heterogêneo, utilizando o compósito como catalisador, em reator contínuo de leito fixo, avaliando a influência do tempo de residência e da concentração de peróxido de hidrogênio, na eficiência do processo.
- Propor um modelo cinético de oxidação catalítica heterogênea e de inativação de coliformes.
- Identificar alguns compostos específicos presentes no efluente de esgoto sanitário tratado antes e após a oxidação catalítica.
- Avaliar o desempenho de uma unidade piloto para o tratamento Fenton heterogêneo.
- Avaliar preliminarmente a viabilidade econômica do processo Fenton heterogêneo para a melhoria da qualidade da água de reuso.

3-Revisão Bibliográfica

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Esgoto Sanitário Doméstico

As características do esgoto sanitário municipal dependerão de alguns fatores como, o clima, o nível sócio cultural e econômico da população, bem como do grau de industrialização encontrado na região (Von Sperling, 2005). Além disso o descarte de efluentes industriais diretamente na rede coletora de esgotos ou nos cursos de água sem qualquer tratamento podem alterar suas características, como é o caso de algumas localidades no Brasil.

A Tabela 3.1, apresenta as características dos níveis de tratamento necessários para a obtenção de águas de reuso a partir de esgoto sanitário.

Tabela 3.1: Características dos níveis de tratamento de esgoto (Guimarães e Nour, 2001)

Item	Nível de Tratamento			
	Preliminar	Primário	Secundário	Terciário
Poluentes removidos	• Sólidos grosseiros	• Sólidos sedimentáveis • Matéria orgânica sedimentável	• Sólidos não sedimentáveis • Matéria orgânica não sedimentável • Eventualmente nutrientes	• Matéria orgânica suspensa e dissolvida • Compostos inorgânicos dissolvidos • Nutrientes
Eficiência de Remoção	—	• Sólidos suspensos: 60 a 70 % • Matéria orgânica: 30 a 40% • Patogênicos: 30 a 40%	• Matéria orgânica: 60 a 99% • Patogênicos: 60 a 99%	• Patogênicos próximo a 100% • Nutrientes: 10 a 95% • Metais pesados: próximo a 100%
Tipo de tratamento predominante	• Físico	• Físico	• Biológico	• Físico-químico • Biológico
Cumprir o padrão de Lançamento	Não	Não	Usualmente sim	Sim
Aplicação	Montante de elevatória Etapa inicial de tratamento	Tratamento parcial Etapa intermediária de tratamento mais completo	Tratamento mais completo (para matéria orgânica)	Tratamento mais refinado e eficiente para produzir um efluente de melhor qualidade

Em virtude da grande diversificação de usuários e possíveis pontos de contribuição, as características qualitativas e quantitativas dos esgotos sanitários gerados numa comunidade podem sofrer grandes variações de carga orgânica (kg DBO₅/hab.dia), vazões unitárias médias (L/hab.dia) e vazões instantâneas (L/s), sendo função do clima (variações sazonais); dos hábitos e renda "per-capita" da população atendida; da diversificação das atividades comerciais e industriais do município; do número de habitantes fixos e flutuantes; além de outros fatores (Flipper, 2005). A qualidade do esgoto é determinada através de três parâmetros: físicos, químicos e biológicos, não havendo a necessidade da determinação dos diversos compostos que constituem a água residuária (Von Sperling, 2005).

Desde que não haja significativa contribuição de despejos de origem industrial, a composição média do esgoto sanitário é razoavelmente constante. Cerca de 99,9% de sua massa consiste em água e, apenas 0,1%, de impurezas de natureza orgânica e inorgânica, constituídas de sólidos suspensos e dissolvidos, bem como de microrganismos (Von Sperling, 2005; Flipper, 2005).

3.2 Tecnologias de Tratamento de esgoto Sanitário

No Brasil apenas 49% do esgoto produzido era coletado através das redes coletoras de esgoto e somente 10% do esgoto total era tratado até 2002. Este quadro resulta em um grave problema que atinge as Regiões Metropolitanas e grandes cidades, que concentram grandes volumes de esgoto coletado que é despejado sem tratamento em rios e mares, que servem de corpos receptores (Borsoi et al., 2002).

O ecossistema dos corpos de água antes do lançamento de despejos encontra-se normalmente em estado de equilíbrio, após a entrada da fonte de poluidora o equilíbrio entre as comunidades é afetado, resultando numa desorganização inicial, seguida por uma tendência posterior de reorganização. Deste quadro surge o termo autodepuração, que está vinculado ao restabelecimento do equilíbrio no meio aquático (Von Sperling, 2005). Contudo quando a carga poluidora é muito elevada o processo de autodepuração é afetado, havendo assim a dificuldade no reestabelecimento deste equilíbrio aquático. Em consequência, a poluição das águas que cercam as maiores áreas urbanas é bastante

elevada, dificultando e encarecendo, a própria captação de água para o abastecimento (Borsoi et al., 2002).

Assim o lançamento de despejos líquidos ou esgoto bruto em mananciais contribui para a sua degradação, afetando sua qualidade. Para preservar os recursos hídricos existentes e evitar a contaminação da fração de água disponível, é de fundamental importância a construção de estações de tratamento de esgoto (ETE) (Scalizi et al., 2003).

A implantação de estações de tratamento de esgotos que tem como finalidade a remoção dos principais poluentes presentes nas águas residuárias, possibilita que estas retornem aos corpos d'água sem grandes alterações em qualidade. Assim, os processos de tratamento de efluentes aquosos, biológicos, baseiam-se em processos de ocorrência natural, sendo o objetivo principal de qualquer dos sistemas de tratamento simular fenômenos naturais em condições controladas e otimizadas, de modo que resulte em um aumento da velocidade e da eficiência de estabilização da matéria orgânica, e outras substâncias presentes no meio (Guimarães e Nour, 2001). O esgoto sanitário é um efluente líquido que apresenta em sua maioria compostos biodegradáveis. Assim os processos de tratamento biológico são os mais recomendados. O processo biológico mais utilizado nas estações de tratamento de esgoto sanitário é o de lodos ativados, por apresentar alta eficiência na remoção de contaminantes presentes no efluente.

3.2.1 Lodos ativados

O sistema de lodos ativados foi assim chamado por envolver a produção de massa ativa de microrganismos capazes de estabilizar resíduos aerobicamente (Gaspar, 2003). A Figura 3.1 mostra a representação esquemática simplificada do processo de lodos ativados (Guimarães e Nour, 2001).

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, a nível mundial para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que são necessários uma elevada qualidade do efluente e reduzidos requisitos de área. O sistema de lodos ativados inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando em uma operação mais sofisticada e em maiores consumos de energia elétrica (Von Sperling, 2002). No processo de lodos ativados participam uma série de microrganismos,

sendo os principais tipos bactérias heterótrofas e quimioautotrófas em principal as filamentosas, protozoários e micrometazoários. Dentro deste sistema as bactérias são consumidoras primárias responsáveis pela degradação da matéria orgânica. O equilíbrio das espécies dentro do sistema se através de uma cadeia alimentar formada, onde os protozoários utilizam as bactérias como base nutricional, que por sua vez constituirão a base nutricional dos micrometazoários (Soares, 2004).

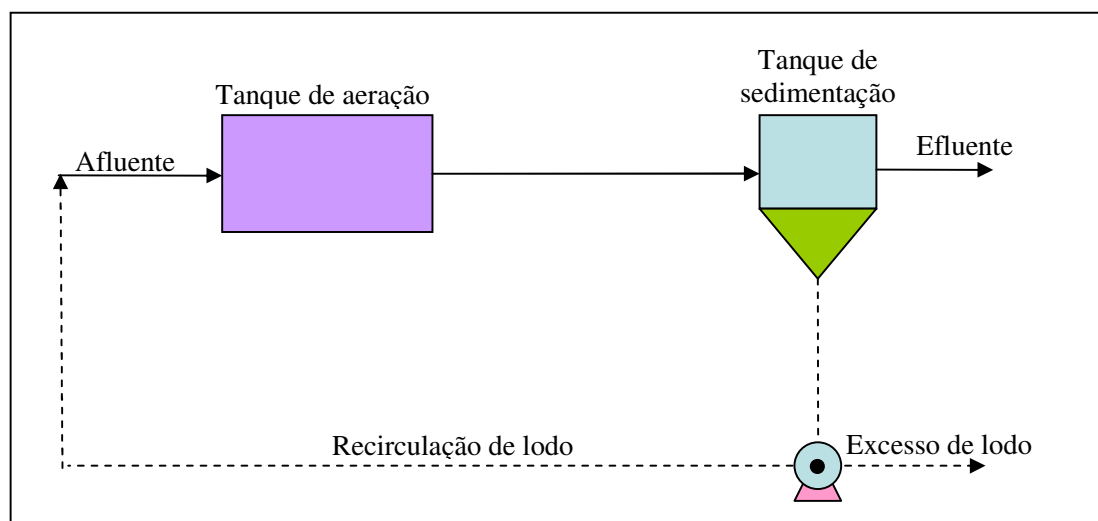


Figura 3.1: Esquema simplificado do processo de lodos ativados

Uma das formas de controle do processo de lodos ativados é avaliação da predominância de algumas espécies microbianas, outro parâmetro que pode ser utilizado são as características de sedimentabilidade do lodo (Soares, 2004).

Uma das facilidades do processo de lodos ativados é o fato de que parte do lodo ao ser adicionada a outra batelada de esgoto ou recirculada pode ocasionar em um aumento na eficiência de remoção de matéria orgânica acelerando sua degradação e proporcionando um crescimento adicional de lodo (Rocha, 2003). O processo de lodos ativados também tem se mostrado eficiente na remoção de contaminantes presentes em efluentes industriais (Quesnel e Nakhla, 2005).

O processo de lodos ativados é bastante flexível havendo diversas variantes do processo, podendo ser facilmente utilizado em conjunto com outros processos, dependendo do nível de qualidade requerido da água. A Figura 3.2, apresenta a representação esquemática de um sistema contínuo de lodos ativados.

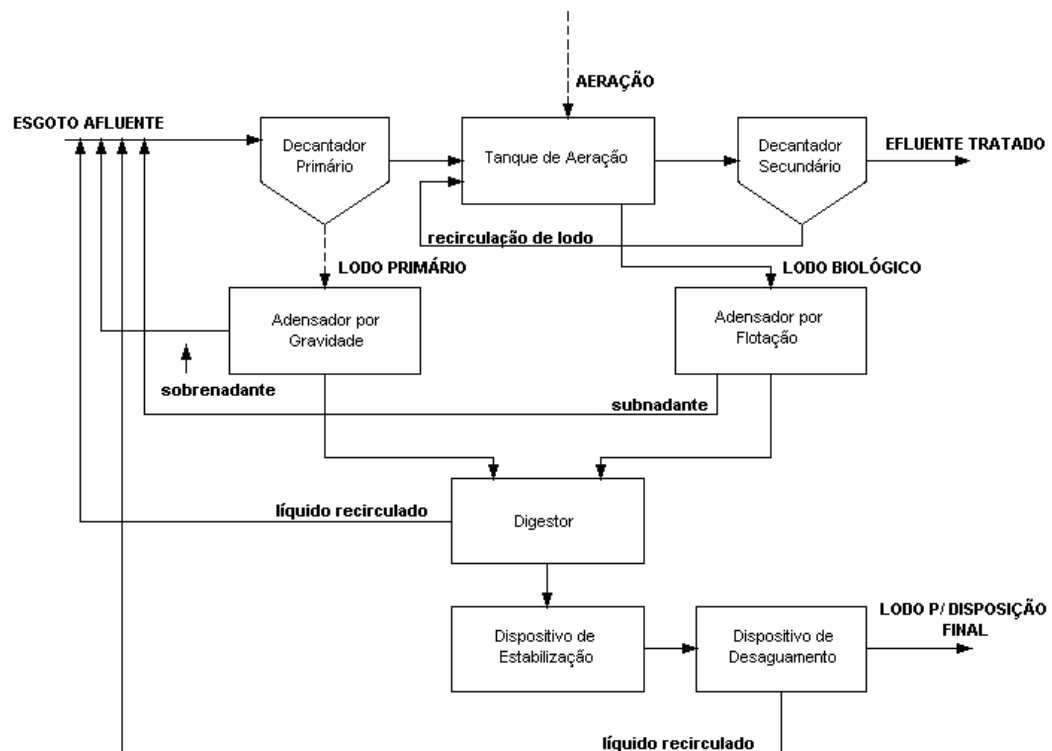


Figura 3.2: Sistema contínuo de lodos ativados (Rocha, 2003)

3.2.2 Técnicas de Desinfecção

Os processos de desinfecção podem ser definidos como aqueles nos quais se deseja inativar ou destruir os organismos patogênicos e outros microrganismos indesejados. A utilização da desinfecção como uma medida de controle de microrganismos teve início no século XX, e sua importância para a saúde pública pode ser vista através do controle de doenças como a febre tifóide (Monteiro, 2005).

O processo biológico de lodos ativados resulta em um efluente com boas características para o reuso. Contudo, uma das limitações encontradas para a reutilização das águas provenientes de esgoto sanitário tratado através do lodo ativado, é a presença de microrganismos patogênicos. Isto acarreta na necessidade da utilização de técnicas que resultem na desinfecção destas águas viabilizando o seu reuso.

Os processos de desinfecção, sejam eles artificiais ou naturais, utilizam agentes físicos e químicos para inativar os organismos-alvo, isoladamente ou de forma combinada. Entre os agentes físicos pode-se citar a transferência de calor (aquecimento ou incineração),

as radiações ionizantes, a radiação UV e a filtração em membranas. O aquecimento é uma técnica reconhecidamente eficiente na desinfecção de águas, mas não encontra aplicação prática no tratamento de esgotos, por ser extremamente antieconômica. As radiações ionizantes do tipo gama, também em função dos custos envolvidos, restringem-se a aplicações de pequena escala (Gonçalves, 2003).

Os mecanismos envolvidos na desinfecção dos organismos patogênicos (Gonçalves, 2003) são:

- Destruição ou danificação da parede celular, do citoplasma ou do núcleo celular. O agente desinfetante atua sobre os componentes dessas estruturas celulares, impedindo que desenvolvam suas funções elementares adequadamente.
- Mudanças de importantes compostos envolvidos no catabolismo, como enzimas e seus substratos, alterando o balanço de energia na célula.
- Alteração nos processos de síntese e crescimento celular, mediante alteração de funções como a síntese de proteínas, de ácidos nucleicos e coenzimas.

A remoção de microrganismos patogênicos convencionalmente é realizada através da cloração. No entanto, o uso de cloro e seus derivados têm sido desestimulado, devido à formação de subprodutos mutagênicos e carcinogênicos. Quando a remoção de compostos orgânicos no tratamento de águas não é efetiva, estes compostos reagem com o cloro, gerando compostos organoclorados que são extremamente prejudiciais à saúde (Wiecheteck et al., 2004, Koivunen e Tanski, 2005).

Neste contexto novas tecnologias e processos de tratamento para a desinfecção estão sendo estudadas. Outros desinfetantes alternativos como a radiação UV, H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, processos fotocatalíticos que utilizam a luz solar/ TiO_2 , luz solar/ $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$, membranas, ozônio e filtração adsorbtiva são considerados menos perigosos (Gehr et al. 2003; Matak et al. 2004; Macharias, 2004; Arrojo et al., 2005; Caron et al., 2007; Rincón e Pulgarin, 2007; Vargas et al., 2007). Através das diversas técnicas de processos oxidativos avançados, surgem tecnologias promissoras na busca por processos capazes de substituir com eficiência os convencionais utilizados atualmente.

A escolha de um método para a desinfecção dependerá de alguns fatores:

- habilidade de controlar e destruir os diferentes agentes infecciosos sob condições normais de operação;

- características que possam ameaçar pessoas e ambiente durante e após a aplicação;
- segurança de manuseio, estocagem e transporte; e custo.

A Figura 3.3, apresenta os vários processos utilizados visando a desinfecção de esgotos sanitários.

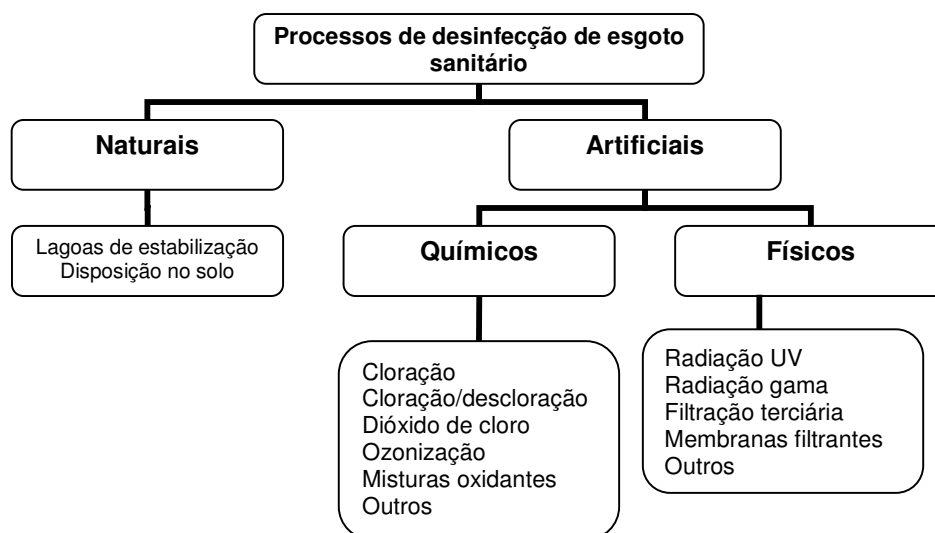


Figura 3.3: Processos de desinfecção de esgotos sanitários (Gonçalves, 2003).

3.2.2.1 Filtração em meio granular

A filtração com meios granulares, vem sendo foco de estudos que buscam a remoção de contaminantes presentes em águas residuárias. Os meios granulares geralmente empregados são a areia, o carvão mineral e vegetal, carvão ativado, areias recobertas com óxidos de metais, dentre outros. No entanto, as areias minerais revestidas, tem um número de vantagens naturais sobre os materiais sintéticos, tais como a alta resistência mecânica e térmica estáveis (Filtration e Separation, 2004). Alguns trabalhos têm relatado o desenvolvimento de técnicas capazes de aplicar a deposição do óxido de ferro sobre materiais granulares como a areia, formando grânulos estáveis quando expostos a condições de abrasão, condições estas encontradas com frequência em filtros durante o processo de retrolavagem, outros trabalhos por sua vez relatam o uso em conjunto de Fe e areia em leito fixo na remoção de metais. Estes compostos por sua vez seriam capazes de adsorver íons

metálicos complexados como ferro e arsênio e poderiam filtrar materiais particulados mais eficientemente do que os adsorventes sem recobrimento ou utilizados isoladamente (Madeira, 2003; Leupin e Hug, 2005).

Estudos desenvolvidos na região do Kwuait mostram a eficiência e a superioridade do tratamento terciário com filtros de areia se comparado ao tratamento secundário tradicional. Nestes observou-se uma redução bastante expressiva das variáveis avaliadas: remoção de 70% de Sólidos Suspensos Totais, 56% de Sólidos Solúveis Voláteis, 54% de Demanda Bioquímica de Oxigênio e 38% Demanda Química de Oxigênio (Hamoda et al., 2004). O uso de filtros granulares compostos por areia e areia/carvão ativado tem demonstrado eficiência na redução de cor, turbidez, coliformes e organismos fitoplanctônicos (Marrara, 2005; Kuroda, 2006).

O processo de filtração também foi eficiente na remoção e inativação de bactérias e vírus patogênicos facilitando o processo de desinfecção. Desta forma a utilização do tratamento terciário com filtros de areia resultou em um melhoramento expressivo da qualidade das águas residuárias independente das variações sazonais do efluente, possibilitando assim a reutilização destas águas para a irrigação (Hamoda et al., 2004, Lubello et al., 2004).

O uso de filtros, que operam com multicamadas de material granular, com tamanhos de partículas diferentes e diferentes densidades, formando o leito, pode ser uma opção na melhoria da eficácia do processo de filtração. Esses filtros podem ser utilizados no tratamento da água, de efluentes, na dessalinização, remoção de contaminantes e microrganismos patogênicos (Spruce, 2004).

3.2.2.1.1 Perda de carga em leito granular

A filtração em leito granular é conhecidamente um dos métodos mais utilizados de tratamento terciário para a separação de sólidos e líquidos, os filtros em leito fixo são muito utilizados para a remoção de contaminantes, inclusive biológicos. Estes vêm assumindo um lugar de destaque dentre os diversos tipos de tratamentos para águas residuárias, devido aos custos relativamente baixos e a possibilidade de se obter um filtrado com nível de qualidade elevado.

O processo de filtração é comumente utilizado no tratamento terciário de efluentes buscando a remoção de particulados que podem interferir no processo de desinfecção bem como auxiliam na remoção dos patógenos presentes nestas águas (Williams et al., 2007). Os filtros granulares têm se mostrado eficientes na remoção de vários tipos de particulados presentes em águas contaminadas, removendo desde partículas de origem microbiana com baixa densidade, até partículas inorgânicas com alta densidade como metais. Partículas com tamanho sub-coloidal podem ser facilmente capturadas pelos meios granulares, contanto que as condições químicas superficiais do material granular sejam adequadas a retenção destes particulados na superfície do meio (Boller e Kavanaugh 1995).

A aplicação de filtração em leito fixo envolve uma diversidade de processos em alguns casos inclusive os catalíticos. Existem três modos distintos de escoamento para a operação de um filtro. Estes estão relacionados ao escoamento macroscópico, ou seja, a direção da suspensão, são comumente usados em filtração granular, escoamento ascendente, descendente e horizontal (Skouras et al., 2007).

O processo de filtração apesar de se apresentar como um método simples e prático para o tratamento de águas contaminadas, apresenta algumas limitações, sendo a principal relacionada à capacidade de retenção de sólidos nos poros oferecidos pelo leito granular, o que acarretaria em um aumento na perda de carga no leito, reduzindo a eficiência do processo e dificultando a sua operação. Entretanto este problema pode ser solucionado através de processos de retrolavagem (Hemmings e Fitzpatrick, 1997; Williams et al., 2007).

A eficiência de um filtro depende de uma série de parâmetros físicos (tamanho e forma do meio granular, profundidade dos poros, velocidade superficial do líquido ou taxa de filtração, porosidade do leito limpo). No entanto, as características físicas das partículas presentes em suspensão na água a ser tratada (tamanho das partículas, distribuição dos tamanhos, concentração, forma e densidade) também são de suma importância, quando se busca prever o processo (Boller e Kavanaugh 1995; Williams et al., 2007). Outro fator determinante quando se busca êxito em um processo de filtração, é o conhecimento das características químicas superficiais do meio granular e das partículas que serão retidas neste meio, assim como da água a ser tratada (pH, resistência iônica, concentração e íons específicos), ou seja, as propriedades superficiais das partículas do meio e do particulado

(Bai e Tien, 1999, Boller e Kavanaugh 1995). Estes fatores juntos determinam a perda de carga durante o processo de filtração, bem como a eficiência do mesmo.

3.2.2.2 Radiação Ultra Violeta (UV)

A radiação UV tem sido amplamente estudada como método de desinfecção de águas por apresentar uma grande vantagem sobre a cloração devido à não geração de subprodutos tóxicos. O princípio deste método encontra-se no fornecimento de energia ultravioleta, que é absorvida pelas espécies contaminantes das águas. O comprimento de onda mais recomendado para que ocorra a desinfecção de águas é o de 253,7nm (Teixeira e Jardim, 2004).

A radiação ultravioleta é gerada também "in loco" por descarga elétrica através de lâmpadas de vapor de mercúrio ou por radiação natural. Parte do espectro não visível dos raios do sol, a radiação UV penetra no corpo dos microrganismos, altera seu código genético e impossibilita a reprodução ou inativa o mesmo.

Vários trabalhos têm relatado o uso da radiação UV para a desinfecção de águas residuárias, mostrando a eficiência deste método quando se busca o controle biológico de microrganismos em meios aquáticos (Aguiar et al., 2002; Gehr et al., 2003; Rincón e Pulgarin, 2005; Rincón e Pulgarin, 2007; Caron et al., 2007).

A radiação UV apresenta algumas limitações para seu uso que podem afetar sua eficiência, como por exemplo, a presença de sólidos em suspensão e a natureza deste material particulado na água a ser desinfetada. Estes materiais podem servir de proteção para os microrganismos reduzindo a eficácia do processo (Caron et al., 2007). O tempo de exposição dos microrganismos à radiação, outro fator limitante, está relacionado com a baixa capacidade de penetração dos raios ultravioleta, que está relacionada por sua vez à configuração do reator, e à intensidade da radiação UV aplicada (Gonçalves et al., 2003).

A radiação ultravioleta também pode ser utilizada quando se busca a destruição de poluentes presentes na água (Ahn et al., 2005). A fotólise direta com a luz UV, se comparada aos processos que envolvem a formação dos radicais hidroxil, tem em geral uma menor eficiência. Desta forma, a maioria dos estudos usados para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação trabalham em conjunto com

outros agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio, o ozônio, TiO_2 , Fe^{3+} (Teixeira e Jardim, 2004, Rincón e Pulgarin, 2007).

3.2.2.3 Desinfecção por H_2O_2

O peróxido de hidrogênio tem sido foco de alguns estudos, que buscam a sua utilização como agente desinfetante alternativo, devido a algumas vantagens oferecidas por este reagente. A principal vantagem está relacionada à sua decomposição, havendo assim a possibilidade da inexistência de residual de peróxido de hidrogênio ao final do processo, o contrário do que ocorre quando da utilização do cloro.

O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante bastante versátil e pode ser utilizado para diversas finalidades, podendo ser usado tanto na forma isolada quanto combinada. Dentre as diferentes aplicações do H_2O_2 , pode se destacar o controle de bioprocessos através da desinfecção e inibição de crescimento bacteriano (Mattos et al., 2003).

A eficácia bactericida do peróxido de hidrogênio tem sido demonstrada no tratamento de sistemas de água e alimentos, sendo os organismos gram-negativos mais suscetíveis à ação deste agente. A ação antimicrobiana está relacionada com a habilidade do H_2O_2 em formar espécies oxigenadas reativas, tais como os radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Esses radicais podem danificar o DNA microbiano, bem como os componentes da membrana celular (Shurman, 2001).

A destruição de agentes patogênicos envolve uma série de fatores que ainda devem ser elucidados, como: a ação da enzima catalase sintetizada no metabolismo microbiano, as dificuldades difusivas dos radicais hidroxil em oxidar efetivamente a membrana celular, a capacidade adaptativa ou mutagênica de alguns microrganismos e ainda a fase de crescimento microbiano em que se encontram as células, visto que células jovens são mais sensíveis que as que se encontram na fase estacionária de crescimento (Yoshpe-Purer e Henis, 1976; Nunoshiba et al., 1999; Watts et al., 2003; Koivunen e Heinonen-Tanski, 2005).

Segundo Ksibi (2006) o poder de desinfecção do H_2O_2 é devido a oxidação de constituintes intracelulares, as forma ativas do oxidante são provavelmente os radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$) gerados a partir da decomposição do H_2O_2 , estas

espécies oxigenadas ativas podem ter efeito letal e subletal no genoma bacteriano e em outras moléculas intracelulares, resultando em alterações fisiológicas como o retardo do crescimento e distúrbios oxidativos na membrana celular, que resultam na inibição do crescimento. O peróxido de hidrogênio pode ainda causar a liberação do potássio presente nas células, resultando na redução no controle iônico da membrana e, consequentemente, na morte celular.

As macromoléculas celulares envolvidas no processo de desinfecção com H_2O_2 são as proteínas, lipídios e ácidos nucléicos. Contudo, os danos causados nestas moléculas dependem do tempo de exposição e da concentração administrada do agente oxidante (Semchyshyn et al., 2005). Apesar do reconhecimento do seu potencial de oxidação e desinfecção, o H_2O_2 não tem recebido atenção e poucos estudos de aplicação têm sido reportados.

A cinética de desinfecção com peróxido de hidrogênio no trabalho desenvolvido por Yamagiwa et al (2001) se mostrou dependente da concentração do agente oxidante e da temperatura utilizada na reação, sendo que as células de *Legionella pneumophila* apresentaram uma cinética de primeira ordem com uma fase lag antes da desinfecção efetiva. A cinética de desinfecção com H_2O_2 também foi recentemente descrita por Wagner et al (2002) como um processo de pseudo primeira ordem (Eq. 3.2.2.3.1).

$$\frac{dN}{dt} = -k_1 \cdot N \cdot t^m \cdot [H_2O_2]^n \quad (3.2.2.3.1)$$

Onde:

N = concentração de microrganismos no tempo t

K = constante cinética

$[H_2O_2]$ = concentração de H_2O_2

m = constante de redução do H_2O_2

n = constante de concentração (coeficiente de diluição)

Os resultados de desinfecção de esgoto sanitário com dosagens de H_2O_2 na faixa de 58 a 466 mg/L revelaram que a ordem da reação de desinfecção com respeito ao peróxido

de hidrogênio (n) é igual a 1, e o parâmetro m foi ajustado ao valor zero, para testar se a diminuição da eficiência da desinfecção em função do tempo poderia ser atribuída unicamente à diminuição da concentração do peróxido. Neste estudo, a cinética de decomposição do H_2O_2 mostra um comportamento cinético de 2ª ordem, conforme a Equação 3.2.2.3.2 (Wagner et al 2002).

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2 \cdot [H_2O_2]^2 \quad (3.2.2.3.2)$$

A integração da Eq. 3.2.2.3.2 resulta na Equação 3.2.2.3.3.

$$[H_2O_2] = \frac{1}{\frac{1}{[H_2O_2]_0} + k_2 \cdot t} \quad (3.2.2.3.3)$$

E a integração da Equação 3.2.2.3.1 resulta na Eq. 3.2.2.3.4:

$$N = N_0 (k_2 \cdot [H_2O_2]_0 \cdot t + 1)^{-\frac{k_1}{k_2}} \quad (3.2.2.3.4)$$

Os parâmetros ajustados por Wagner et al (2002) encontram-se nos intervalos $k_1 = (1,6 \pm 0,1 \text{ e } 3,5 \pm 0,9) \times 10^{-4} \text{ L/mg min.}$ e $k_2 = a [H_2O_2]_0^{-b}$, onde $a = 0,108 \text{ L/mg min.}$ e $b = 1,536$.

Desta forma, torna-se necessário o desenvolvimento de novas pesquisas que avaliem o desempenho do H_2O_2 e seu uso em conjunto com outros agentes, para esclarecer a sua ação desinfetante e os efeitos causados nos microrganismos.

Alguns modelos cinéticos são consagradamente utilizados para descrever o processo de desinfecção, independente do agente desinfetante utilizado no processo, entre eles pode se citar o modelo de Chick-Watson e o de Collins-Sellerck. As Equações 3.2.2.3.5 e 3.2.2.3.6 apresentam o modelo de Chick-Watson para a inativação de coliformes totais utilizando cloro como agente desinfetante (Hassen et al., 2000).

$$\ln \left(-\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) \right) = \ln(K) + n \cdot \ln(C) + \ln(t) \quad (3.2.2.3.5)$$

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-0,1046.C^{1,1}.t) \quad (3.2.2.3.6)$$

Onde:

N = concentração de microrganismos no tempo t

N₀ = concentração inicial de microrganismos

C = concentração residual de agente desinfetante

K = coeficiente de desinfecção

n = coeficiente de diluição

Hassen et al (2000), também utilizaram o modelo de Collins-Sellerck para descrever o processo de inativação de coliformes totais através do uso de cloro como descrito nas Eq. 3.2.2.3.7 a 3.2.2.3.10.

$$\frac{N}{N_0} = 1 \quad \text{para} \quad Ct \leq \tau \quad (3.2.2.3.7)$$

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{\tau}{Ct} \right)^n \quad \text{para} \quad Ct \geq \tau \quad (3.2.2.3.8)$$

$$\frac{N}{N_0} = 1 \quad \text{para} \quad Ct \leq 0,2028 \quad (3.2.2.3.9)$$

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{0,2028}{Ct} \right)^{1,2664} \quad \text{para} \quad Ct \geq 0,2028 \quad (3.2.2.3.10)$$

Onde:

N = concentração de microrganismos no tempo t

N₀ = concentração inicial de microrganismos

C = concentração residual de agente desinfetante

t = tempo

τ e n = parâmetros de identificação do modelo obtidos por linearização

3.2.3 Substâncias específicas no esgoto sanitário

Uma das principais fontes de contaminadores emergentes são os efluentes urbanos não tratados, compostos por águas residuárias residenciais, efluentes de origem animal, agrícola e industrial (Petrovic et al., 2003).

O esgoto sanitário, diferentemente das águas residuárias industriais, apresenta como contaminantes substâncias e ou produtos usados em grande quantidade em nossa vida diária, tal como produtos de cuidado pessoal, surfactantes presentes em cosméticos e outros produtos, compostos de origem farmacêutica como hormônios, antibióticos, pesticidas e herbicidas, vários aditivos industriais e seus metabólitos.

A maioria de plantas de tratamento de águas residuárias atuais não são projetadas para eliminar estes tipos de substância e assim uma elevada parcela destes compostos emergentes e seus metabólitos é descarregada com os efluentes e conseqüentemente podem vir a alcançar o ambiente aquático (Petrovic et al., 2003; Batt et al., 2006; Gebhardt and Schröder, 2007). Considerando a discussão crescente sobre reuso de águas, a identificação e o tratamento adequado de efluentes urbanos que contêm estes tipos de poluentes é de extrema importância.

Um dos maiores problemas relacionados à presença de compostos recalcitrantes no esgoto sanitário tratado é a presença de antibióticos, visto que o contato prolongado destes fármacos com o ambiente aquático pode resultar em alterações no ecossistema levando ao desenvolvimento de bactérias resistentes aos medicamentos utilizados atualmente (Batt et al., 2006).

O reuso potável indireto requer plantas de tratamento mais eficientes, a fim de se eliminar estes contaminadores orgânicos. Conseqüentemente o comportamento deste compostos durante o tratamento é o ponto culminante, que requer um estudo mais aprofundado. Schröder e Paxéus (1998) identificaram diferentes classes de contaminadores emergentes, principalmente surfactantes parcialmente degradados, produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal e pesticidas polares, estas apresentaram baixas taxas de eliminação sendo detectados em plantas de tratamento e em águas de superficiais. Assim uso de processos híbridos que combinam técnicas como a O₃ e POAs após o tratamento biológico

do esgoto sanitário é justificado, este tem apresentado bons resultados na remoção de contaminantes persistentes de origem farmacêutica (Gebhardt and Schröder, 2007).

3.3 Tecnologias de Tratamento Terciário de efluentes

As tecnologias de tratamento terciário de efluentes tem como finalidade a remoção de poluentes tóxicos ou não biodegradáveis remanescentes dos demais processos de tratamento sofridos pelas águas residuárias, e são bastante utilizadas quando se tem como finalidade o reuso de águas (Borsoi et al., 2002). Dentre os principais processos denominados terciários, pode-se citar a filtração, operações com membranas e processos oxidativos avançados.

3.3.1 Filtração

O objetivo da filtração terciária é remover partículas suspensas e coloidais do efluente secundário, minimizar o tratamento de águas residuárias e realçar a facilidade do reuso destas águas (Santos Neto et al., 2004). A filtração tem sido utilizada no tratamento de águas e águas residuárias na remoção de partículas e redução da concentração de microrganismos patogênicos como giárdia, *Cryptosporidium*, *Escherichia coli*, Coliformes totais dentre outros e organismos fitoplanctônicos (Araújo e Macedo, 2001; Spruce, 2004; Redman et al., 2001; Marrara, 2005; Kuroda, 2006; Vargas et al, 2007; Williams et al., 2007).

Como um método convencional de tratamento, a filtração é um passo essencial na produção de águas de alta qualidade (Farizoglu et al., 2003). O processo de filtração consiste na passagem do efluente através de um leito granular buscando a retenção de sólidos suspensos. Este processo exige eventuais lavagens com água no sentido oposto ao fluxo da filtração buscando a remoção do material retido (Williams et al., 2007).

O processo de filtração ocorre através de duas etapas: a remoção das partículas em suspensão que são transportadas até a interface sólido-líquido do material que compõe o leito, sendo este uma barreira física aos sólidos em suspensão presentes na água, e outra que relaciona a captura e adsorção destas partículas sobre a superfície do material granular.

A filtração combina um mecanismo químico e físico de remoção de sólidos, sendo normalmente utilizada como uma etapa final, antes da desinfecção. Contudo, sua eficiência na remoção de materiais em suspensão e contaminantes, que tornam a água impalatável, faz com que este processo seja bastante atrativo quando se objetiva a obtenção de águas de qualidade superior, seja para disposição final ou reuso (Mancuso e Santos, 2003).

O material mais utilizado no processo de filtração para o tratamento de águas residuárias é a areia. No entanto, outros materiais como carvão ativado, antracito, resinas e outros, podem ser adotados. A escolha do material a ser utilizado na composição do leito, no processo de filtração dependerá do tipo de efluente a ser filtrado, bem como da qualidade da água que se deseja obter. Variantes que utilizam o princípio do processo de filtração têm sido propostas, dentre elas pode-se destacar as operações com membranas e filtração adsortiva.

3.3.2 Operações com Membranas

Os sistemas de tratamento de águas por membranas ainda tem seu uso um tanto quanto restrito a determinadas regiões do mundo. Entretanto, o uso em grande escala pode ser encontrado com maior frequência em regiões como o Oriente Médio. A Arábia Saudita utiliza crescentemente as técnicas com membranas para obter água potável a partir da dessalinização de água do mar e tratamento de águas contaminadas (Howell, 2004).

A utilização de membranas para o tratamento de águas residuárias provenientes do tratamento secundário de efluentes é citada como um dos processos bastante eficientes na remoção de contaminantes (Sonune e Ghate 2004). Contudo, existem algumas desvantagens relacionadas à utilização deste sistema no tratamento de efluentes. Águas que apresentam partículas em suspensão podem inviabilizar a utilização deste processo, visto que as partículas sólidas retidas na membrana podem causar o fechamento dos poros, exigindo a presença de mão de obra especializada ou a substituição das membranas, tornando o processo oneroso, sem falar na destruição da película da membrana devido ao excesso de abrasão e a deposição final do concentrado gerado (Machado, 2007).

Buscando a viabilização da utilização de membranas, os parâmetros de operação dos processos têm sido revistos, como a redução do fluxo de operação, a utilização de

membranas mais novas com menor custo e principalmente efluentes com qualidade elevada (Howell, 2004). As características da membrana a ser utilizada, a força motriz empregada no processo e o tipo de contaminante a ser removido, são fatores determinantes na qualidade da água destinada de reuso.

As operações com membranas podem ser divididas em (Mancuso e Santos, 2003; Howell, 2004; Machado, 2007):

Osmose Reversa (OR) - processo no qual se utiliza membrana semipermeável não porosa, é usada na remoção de íons pequenos (sais e solutos com baixa massa molar), para a obtenção de água potável e reuso industrial.

Nanofiltração (NF) - aplicado à água de superfície para a remoção de cor, íons grandes.

Ultrafiltração (UF) - remove microrganismos (vírus, bactérias e macromoléculas) podendo ser utilizadas nos processos de desinfecção de águas. As membranas são porosas e responsáveis pela remoção de macromoléculas, sendo vastamente utilizadas em processos de clarificação, não são eficientes na remoção de solutos de baixa massa molar.

Microfiltração (MF) - se difere da ultrafiltração pelo seu diâmetro de poros usual, sendo estes na ordem de 0,01 μm . É possível remover parasitas, protozoários e turbidez, sendo muito utilizada em processos de clarificação; é o núcleo das plantas de tratamento de efluentes com bioreator a membranas.

3.4 Oxidação Avançada

Os processos de oxidação avançada têm como princípio a oxidação da matéria orgânica presente no efluente transformando-a em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, utilizando como agente oxidante os radicais hidroxil $\cdot\text{OH}$. Estes podem ser gerados através de diferentes métodos.

A oxidação avançada tem sido amplamente utilizada na destruição de compostos poluentes tóxicos bem como aqueles compostos recalcitrantes que devem ser tratados por tecnologias não biológicas. Essas tecnologias consistem principalmente de técnicas convencionais de separação de fases (processos de adsorção, técnicas de remoção) e métodos que destruam os contaminantes (oxidação/redução química). Os métodos baseados na destruição química, quando desenvolvidos adequadamente, proporcionam a completa

destruição dos poluentes, diferentemente daqueles em que apenas ocorre uma separação de fases (Sauer, 2006).

A ação dos processos de oxidação avançada baseiam-se na utilização de oxidantes secundários, como os radicais hidroxil (*OH), os quais são gerados através da decomposição de um desinfetante químico (Koivunen e Heinonen-Tanski, 2005). Como pode ser observado na Tabela 3.2, o radical hidroxil possui um potencial de oxidação bastante elevado, inferior apenas ao flúor.

Tabela 3.2: Potencial de oxidação de alguns oxidantes

Oxidantes	Potencial de oxidação (eV)
Flúor	3,03
Radical hidroxil (*OH)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical peridroxil	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Legrini, et al., 1993 modificado.

Estes radicais são extremamente instáveis com um tempo de vida muito reduzido, e são capazes de oxidar compostos orgânicos pela abstração de um átomo de hidrogênio. Estas reações geram radicais orgânicos, que reagem com a molécula de O₂ gerando os radicais peroxil, que são intermediários nas reações de degradação oxidativa. O resultado final é a formação dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (Legrini et al., 1993).

O mecanismo de degradação oxidativa de compostos orgânicos pela ação do radical OH* é mostrado nas Equações 3.4.1 a 3.4.3 (Legrini et al., 1993).





A eficácia do processo oxidativo depende da taxa de geração dos radicais livres e da extensão do tempo de contato dos radicais hidroxil com as moléculas do contaminante (Gogate e Pandit, 2004b). Podem se citar uma série de vantagens relacionadas ao uso deste tipo de tratamento (Machado, 2007):

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- Degradação de compostos refratários, convertendo-os a biodegradáveis;
- Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Alto poder oxidante, com rápida cinética de reação;
- Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- Capazes de mineralizar os contaminantes e sem que haja a formação de subprodutos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- Podem melhorar as propriedades organolépticas da água tratada;
- Podem consumir menos energia, acarretando menor custo;
- Permitem tratamento *in situ*.

A Tabela 3.4, apresenta os sistemas típicos dos processos oxidativos avançados (Teixeira e Jardim, 2004):

Tabela 3.3: Sistemas típicos dos processos oxidativos avançados

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe Elétrons
	US
	H ₂ O ₂ /US
	US/UV
	Sem Irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
Sistemas Heterogêneos	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
	Com Irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem Irradiação
	ELETRO-FENTON

3.4.1 Ozonização

A ozonização é um dos tratamentos oxidativos que busca minimizar os problemas relacionados ao tratamento de águas residuárias. O ozônio pode reagir diretamente com a matéria orgânica presente nas águas oxidando-a, ou indiretamente e neste caso ocorre a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ (Figura 3.4).

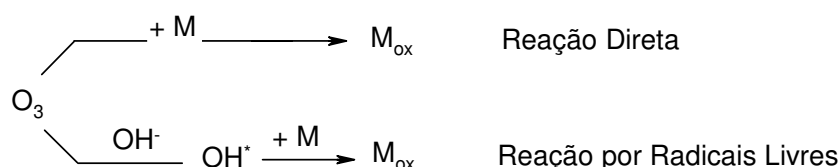


Figura 3.4: Reações com ozônio

O uso de ozônio para o tratamento de águas é uma das alternativas emergentes de tratamento. Algumas vantagens do uso do O_3 estão relacionadas à sua eficiência no controle do processo, corrosão e biocrescimento microbiano. Elimina-se a necessidade de armazenamento, e a descarga de produtos químicos (Mohsen, 2004). O mecanismo de oxidação do ozônio requer apenas que este agente oxidante entre em contato com o composto a ser oxidado, esta reação de oxidação ocorre rapidamente (Gogate e Pandit, 2004b).

Além de fornecer um efeito desinfetante, a ozonização, tem se mostrado muito eficiente na degradação de compostos presentes nos efluentes domésticos, de indústrias de papel e celulose e indústria alimentícia, devido à sua capacidade de oxidar compostos orgânicos aromáticos ou alifáticos (Hunt e Marinas, 1997; Alaton et al., 2002; Gehr et al., 2003; Teixeira e Jardim 2004). O pH do efluente a ser tratado é um fator bastante importante uma vez que os radicais $\cdot\text{OH}$ são melhores agentes oxidantes que o ozônio molecular (Amat et al., 2005a). Este agente oxidante também tem demonstrado alto potencial na remoção de compostos persistentes presentes no esgoto sanitário tratado, principalmente quando utilizado em conjunto com POAs (Ikehata et al., 2006; Gebhardt and Schröder, 2007).

O poder desinfetante do ozônio é particularmente efetivo na destruição de microrganismos recalcitrantes, como a giárdia, vírus e algas. No entanto, a eficiência do

processo dependerá da transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida, o que é dificultado devido à baixa solubilidade do O₃ em solução aquosas. O uso de pressões parciais elevadas pode aumentar o efeito de degradação deste método (Gogate e Pandit, 2004b).

3.4.2 Ozônio/UV

A utilização conjunta do O₃/UV é destacada como um dos métodos avançados de tratamento de águas, que busca a efetiva oxidação e destruição de poluentes orgânicos, agentes patogênicos dentre outros contaminantes presentes em águas de reuso. Ikehata et al (2006) relata a eficiência do uso conjunto do O₃/UV na degradação de compostos recalcitantes de origem farmacêutica como antibióticos, antiinflamatórios e hormônios.

Segundo Chin e Bérube (2005) o uso conjunto do O₃/UV é mais efetivo na degradação de poluentes presentes em águas contaminadas que os processos isolados, podendo se obter aproximadamente 50% de mineralização do carbono orgânico total presentes nestas águas. Este método também é capaz de eliminar fenol, reduzir consideravelmente a DQO além do carbono orgânico total (Gimeno et al., 2005).

O sistema de oxidação conjunta O₃/UV, baseia-se na saturação de sistemas aquosos com ozônio, que são então irradiados com luz ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm. Este sistema é mais complexo que os demais métodos de oxidação, pois os radicais hidroxil são produzidos por diferentes mecanismos de reação (Equações 3.4.2.1 a 3.4.2.3) (Andreozzi et al., 1999).



A eficácia da utilização conjunta do ozônio e UV, pode estar relacionado ao menor residual de ozônio no processo em conjunto, sugerindo a formação de um número de radicais hidroxil em quantidade superior aos gerados nos processos de ozonização ou radiação ultravioleta isolados. A taxa de alimentação de ozônio utilizada no processo é um

dos fatores determinantes na busca de resultados satisfatórios quando se utiliza este método (Gogate e Pandit, 2004b).

3.4.3 Ozônio/H₂O₂

O tratamento utilizando O₃/H₂O₂ é uma tecnologia oxidativa avançada, que combina o ozônio e o peróxido de hidrogênio, muito utilizado na degradação de materiais recalcitrantes como dioxinas e fármacos, devido à sua capacidade para produzir grandes quantidades de radicais *OH (Suh et al., 2004; Ikehata et al., 2006). Dentre os processos oxidativos avançados é considerado um dos mais práticos devido à sua simplicidade.

O uso conjunto do O₃/H₂O₂ resulta na formação mais rápida dos radicais hidroxil, aumentando em cerca de 35 % a energia envolvida no processo se comparado ao processo de ozonização convencional (Rosenfeldt et al., 2006).

A dissociação do peróxido resulta na formação do íon hidroperóxido através da transferência eletrônica, o qual ataca o ozônio molecular resultando na formação dos radicais *OH (Eq. 3.4.3.1) (Gogate e Pandit, 2004b).



Segundo Balcioglu et al. (2003), combinando o ozônio com o peróxido de hidrogênio enfatiza-se a habilidade de oxidação na remoção dos compostos orgânicos refratários presentes em soluções aquosas, a presença do H₂O₂ em baixas concentrações poderia iniciar a decomposição do ozônio mais rapidamente em radicais hidroxil do que com o íon hidróxido.

Estudos vêm sendo desenvolvidos utilizando múltiplos estágios para a adição de peróxido de hidrogênio no processo com ozônio, onde a dose apropriada de H₂O₂ em cada estágio depende dos componentes do efluente. Doses mais elevadas de H₂O₂ foram requeridas, em estágios mais longos, onde havia a predominância de moléculas de ácidos graxos que são compostos de baixa reatividade com os radicais *OH (Kosaka et al., 2001).

3.4.4 Peróxido de Hidrogênio- H_2O_2 /UV

Dentre os processos fotoquímicos utilizados no tratamento de águas residuárias, é necessário ressaltar o uso em conjunto de dois agentes oxidantes bastante conhecidos, o peróxido de hidrogênio e a irradiação ultravioleta. O uso deste sistema homogêneo de tratamento, semelhante aos demais processos citados anteriormente, baseia-se na formação de radicais *OH .

O processo de oxidação usando H_2O_2 /UV, é um dos processos oxidativos avançados mais utilizados no tratamento de águas contaminadas, destacando-se entre suas vantagens: a não formação de lodo, expressiva redução da DQO, facilidade no manuseio, custos reduzidos nos processos de decolorização dentre outras (Alaton et al., 2002).

O uso conjunto do UV/ H_2O_2 tem se mostrado efetivo no processo de desinfecção de efluente secundário, na remoção de cor e contaminantes orgânicos dissolvidos (Macharias, 2004; Ahn et al., 2005; Shu e Chang, 2005)

Segundo Teixeira e Jardim (2004) e Macharias (2004), o mecanismo de geração dos radicais hidroxil através da fotólise do peróxido de hidrogênio com UV, resulta na formação de dois *OH a partir de uma molécula de H_2O_2 , havendo a possibilidade de ocorrer a recombinação destes radicais voltando a formação da molécula de H_2O_2 (Eq. 3.4.4.1 e 3.4.4.2).



As lâmpadas de baixa pressão de mercúrio, usadas tipicamente para produzir radiação UV, não são a melhor escolha quando se busca utilizar o método de oxidação H_2O_2 /UV para o tratamento de águas, visto que, a adsorção máxima da radiação UV pelo peróxido de hidrogênio ocorre em 220nm e o coeficiente de extinção molar do H_2O_2 a 254 nm é reduzido. Assim, há a necessidade de se utilizar altas concentrações de H_2O_2 para se obter o número de radicais hidroxil suficientes para o processo (EPA-Handbook, 1998).

Um dos fatores que devem ser considerados ao se trabalhar com o processo H_2O_2 /UV, é o pH da reação. Reações que ocorrem em pH básico, entre a forma dissociada

do peróxido de hidrogênio HO_2^- e radicais hidroxil são duas ordens de magnitude mais rápidas do que as com o peróxido de hidrogênio (Schrang, 2003).

3.4.5 Processo Fenton Heterogêneo

As características adsorventes dos sais de ferro são conhecidas quando da adsorção de cátions e ânions metálicos. O uso isolado destes sais não tem sua aplicação muito difundida devido às suas propriedades físicas, amórficas, hidratados volumosos, e de baixa condutividade hidráulica. Assim, técnicas que utilizam o uso suportado dos óxidos e hidróxidos de ferro, têm sido desenvolvidas buscando minimizar estes efeitos e viabilizar seu uso para o tratamento de águas residuárias (Benjamin et al., 1996).

Atualmente, vários trabalhos têm citado a utilização dos sais de ferro suportados em areias (Benjamin et al., 1996; Truesdail et al., 1998; Lai e Chen, 2001), carvão ativado (Oliveira et al., 2002), polímeros (Katsoyiannis e Zouboulis, 2002), carvão mineral (Moreira et al., 2004b), zeólitas (Kuznetsova et al., 2004) e outros materiais suportes ou desenvolvidos de tecnologias voltadas ao tratamento de efluentes. Neste contexto, o processo Fenton heterogêneo tem tido destaque, devido à sua versatilidade, podendo ser utilizado no tratamento de diversos tipos de águas residuárias.

Estudos voltados ao desenvolvimento de metodologias para o recobrimento de suportes, mostram a necessidade do controle do pH de precipitação, temperatura e tempo de secagem (Benjamin, 1996; Lai & Chen, 2001), e concentração de Fe utilizada. Estes cuidados buscam minimizar possíveis problemas relacionados à lixiviação do Fe depositado sobre a superfície suporte. Os compostos de óxido de ferro sobre carvão ativado mostraram-se potencialmente úteis como adsorvente para remoção de compostos fenólicos (Oliveira et al., 2002).

O processo Fenton heterogêneo é um processo no qual a degradação dos contaminantes é alcançada pelo uso de H_2O_2 na presença de óxido de ferro insolúvel (Andreozzi et al., 2002). Tem sido demonstrado que o sistema não requer rígido controle de pH e o catalisador pode ser facilmente recuperado e reutilizado, sem formação de lodo químico. Goetita (Andreozzi et al., 2002), ferridrita (Kwan, 2003), magnetita (Oliveira et al., 2002) e hematita (Herrera et al., 2001) são catalisadores heterogêneos efetivos na

oxidação avançada de diversos compostos orgânicos, sendo as principais fases do óxido de ferro, utilizadas no recobrimento de suportes.

Os óxidos e hidróxidos de ferro têm também mostrado boas propriedades adsorptivas na remoção de íons metálicos dissolvidos como: arsênio (Elizalde-González et al., 2001; Thirunavukkarasu et al., 2002), cromo (Zouboulis et al., 1995), ferro e manganês (Benjamin et al., 1996; Jeon et al., 2003), cádmio (Jeon et al., 2003), ácidos húmicos (Lai & Chen, 2001) também são eficientemente removidos de águas através da adsorção em óxido de ferro.

Os óxidos de ferro apresentam uma área superficial e carga superficial relativamente elevadas, e freqüentemente controlam a concentração de matéria orgânica e metais livres no solo ou na água através de mecanismos adsorptivos (Lai & Chen, 2001). Apesar da capacidade adsorptiva dos óxidos de ferro ser reconhecida por vários pesquisadores, a maioria dos óxidos de ferro são disponíveis somente na forma de pó fino ou são gerados em suspensão aquosa na forma de flocos ou gel de hidróxido de ferro. Nessa forma, esses óxidos retêm suas propriedades adsorptivas, mas as aplicações práticas são limitadas (Lai & Chen, 2001).

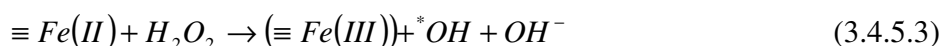
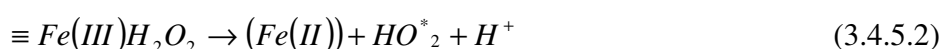
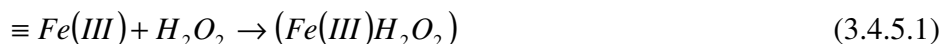
Moreira et al., (2004a) demonstrou a aplicabilidade de um tipo de carvão mineral na remoção de ferro e manganês em água potável. A remoção desses íons metálicos dissolvidos em água é resultado da adsorção de Fe^{2+} , seguida pela oxidação a Fe^{3+} e precipitação de hidróxido de ferro na superfície neutra do carvão. A cobertura de precipitados de óxidos de ferro hidratados impregnados na superfície do carvão mineral, se mostrou capaz de adsorver íons metálicos e remover corantes presentes em efluentes de curtume e da indústria têxtil, sendo a remoção promovida através de processos de adsorção e precipitação química (Dantas et al., 2006; Sauer et al., 2006).

Alguns trabalhos têm demonstrado a aplicabilidade do processo fenton heterogêneo em leito fixo no tratamento terciário de esgoto doméstico, obtendo-se bons resultados quanto à remoção de sólidos suspensos, dissolvidos e na inativação de microorganismos como Coliformes totais (Vargas et al., 2007)

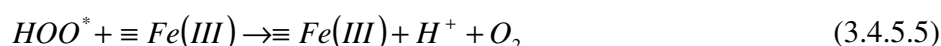
Devido às suas características, esses compósitos são potencialmente aplicáveis ao processo Fenton heterogêneo. Através deste processo avançado de oxidação, seria possível

alcançar altas taxas de degradação sem a formação de lodo químico e com baixo consumo de peróxido de hidrogênio.

O processo Fenton heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado, mas foi recentemente sugerido (Kwan, 2003; Dantas et al., 2006) que a formação de radicais hidroxil deveria acontecer através das Equações 3.4.5.1 a 3.4.5.3.



Segundo Dantas (2005) a oxidação de compostos orgânicos parece depender da fase de óxido de ferro presente no compósito, que poderia ocorrer através dos radicais *OH ou *OOH (Equações 3.4.5.3 a 3.4.5.6).



O processo Fenton heterogêneo apresenta uma série de vantagens quando utilizado no tratamento terciário de efluentes. Estas estão relacionadas ao fato de nenhum lodo químico ser gerado, faixa mais ampla de pH de reação, baixo consumo de peróxido de hidrogênio, menor custo de manutenção de equipamento, uma vez que as condições de pH são mais brandas e na oxidação avançada de compostos orgânicos e destruição de microrganismos (Kwan, 2003).

Dantas (2005) estudou a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada, utilizando um compósito granular recoberto com óxido de ferro, onde foram avaliados

vários pHs de decomposição. Este estudo demonstrou que as constantes cinéticas de decomposição são aproximadamente independentes do pH usado nos experimentos. O modelo cinético de velocidades Langmuir-Hinshelwood (Eq. 3.4.5.7) foi utilizado para aproximar os dados obtidos na decomposição catalítica do H_2O_2 em pH 3, 4, 5 e 6.

$$r = \frac{kK[H_2O_2]}{1 + K[H_2O_2]} \quad (3.4.5.7)$$

A Figura 3.5 apresenta a decomposição do H_2O_2 em pH 6, sendo os parâmetros obtidos na faixa de pH estudada apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros k e K do modelo de L-H (Dantas, 2005)

pH	k (g.L ⁻¹ .min. ⁻¹)	K (L.g ⁻¹)
3	0,276	0,112
4	0,239	0,214
5	0,263	0,151
6	0,376	0,147

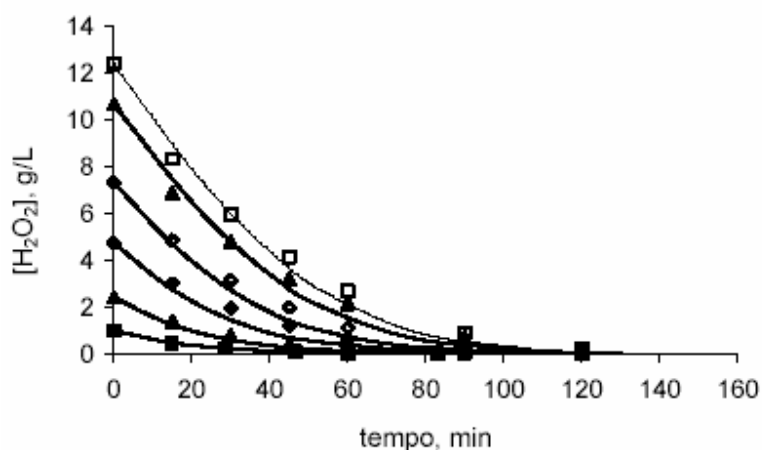


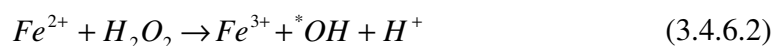
Figura 3.5: Decomposição do H_2O_2 com o tempo, em pH 6 (concentração do catalisador = 300g/L e % Fe_2O_3 no catalisador = 0,84; ■ 1g/L; △ 2,5g/L; ◆ 5g/L; ◇ 7,5g/L; ▲ 11g/L; □ 12,5g/L).

3.4.6 Processo Foto-Fenton

O uso combinado de peróxido de hidrogênio, radiação UV com os íons oxalato de Fe^{3+} ou Fe^{2+} resulta no processo denominado Foto-Fenton, esta técnica produz uma quantidade superior de radicais hidroxil se comparado ao processo Fenton convencional ou a fotólise, promovendo assim altas taxas de degradação de poluentes (Gogate e Pandit, 2004b).

Na presença de certos ligantes orgânicos, como ácidos carboxílicos, o Fe^{3+} pode formar complexos estáveis ou pares iônicos associados que exibem bandas de transferência de carga do ligante ao metal no espectro do UV visível, que são fotoquimicamente ativos e geram Fe^{2+} por irradiação (Domènech et al., 2001). Contudo, ao se adicionar H_2O_2 a redução fotoquímica do complexo Fe^{3+} se junta à reação Fenton. O uso conjunto do H_2O_2 , FeOx com UV para foto-degradação de contaminantes tem demonstrado alta eficiência devido a alta regeneração do Fe^{2+} via foto-redução do Fe^{3+} , similarmente à reação Fenton (Rodríguez et al., 2005; Selvam et al., 2005).

As razões para o efeito positivo da irradiação sobre a taxa de degradação dos contaminantes, incluem a foto-redução de Fe^{3+} a íon de Fe^{2+} (Eq. 3.4.6.1), que produzem radicais HO^* . Esta reação é considerada responsável pelo enriquecimento dos efeitos oxidativos. Através de um processo cíclico, o Fe^{2+} regenerado pode reagir com o H_2O_2 (Eq. 3.4.6.2) gerando radicais hidroxil adicionais. (Rodríguez et al., 2005; Nogueira et al., 2005).



A maior vantagem associada ao processo Foto-fenton é a simplicidade na operação podendo-se operar em condições normais de temperatura e pressão, havendo ainda possibilidade do uso de energia solar, o que pode acarretar em uma redução de custos no processo, principalmente quando se opera em larga escala (Nogueira et al., 2005; Shemer et al., 2005).

No processo Foto-fenton o peróxido de hidrogênio é o reagente limitante. No entanto, o excesso deste reagente não significa um aumento contínuo na taxa de mineralização e degradação das substâncias presentes no efluente, a concentração inicial deste agente oxidante pode influenciar positivamente os resultados quando de mineralização devido ao efeito adicional dos radicais hidroxil produzidos (Rodríguez et al., 2005).

A Figura 3.6, apresenta um modelo para o sistema Foto-fenton (Rodríguez et al., 2005)

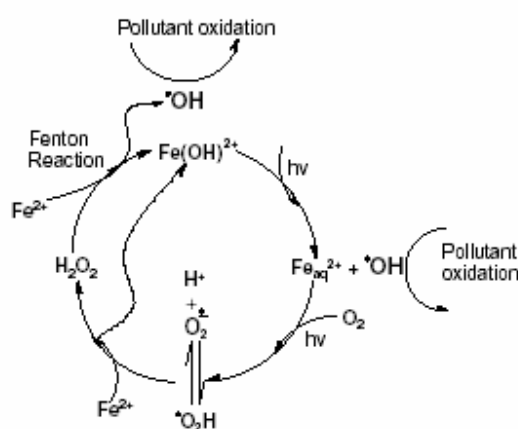


Figura 3.6: Modelo para o sistema Foto-fenton (Rodríguez et al., 2005)

O processo Foto-fenton tem sido citado como uma técnica eficiente na degradação de compostos presentes em efluentes, como: tri-cloroetileno, tolueno, pesticidas (nitrobenzenos, clorofenóis, nitrobenzenos), herbicidas (diuron, tebuthiuron), substâncias usadas na indústria farmacêutica (metranidazole), corantes dentre outros (Selvam et al., 2005; Katsumata et al., 2005; Nogueira et al., 2005; Shemer et al., 2005).

3.4.7 Fotocatálise

Na fotocatalise, a luz UV tem papel indispensável, sendo ela responsável pela ativação do catalisador utilizado no processo. O fotocatalise heterogênea pode ser realizada em vários meios: fase gasosa, fase líquida orgânica pura ou soluções aquosas. Na catálise heterogênea clássica, o processo total pode ser expresso em cinco etapas independentes (Herrmann 1999), sendo que as reações fotocatalíticas ocorrem na fase adsorvida. A

diferença existente entre a catálise convencional e a fotocatalise heterogênea é o modo de ativação do catalisador, em que a ativação térmica é substituída por uma ativação fotônica (Herrmann 1999).

1. Transferência dos poluentes da fase fluida à superfície do catalisador
2. Adsorção dos poluentes
3. Reação na fase adsorvida
4. Dessorção dos produtos
5. Remoção dos produtos da região interfacial

Um dos processos foto-ativos que conseguiu sucesso comercial é o processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. O uso da radiação ultravioleta combinada a um agente oxidante resulta na fotólise deste agente, isto promove a oxidação química de poluentes orgânicos com a formação de radicais altamente reativos $\cdot\text{OH}$. A produção de radicais hidroxil pode ser conseguida com as reações fotoquímicas homogêneas ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ou pelo mecanismo fotocatalítico como o que ocorre na superfície de semicondutores como TiO_2 (Silva et al., 2004).

No processo de fotocatalise usa-se a radiação ultravioleta ou visível, dependendo do tipo de catalisador. Quando da utilização do semicondutor sólido dióxido de titânio, a formação destes radicais se dá devido a excitação sofrida pelo catalisador. A incidência da luz gera elétrons que saem da banda de valência seguindo para a banda de condução, formando assim vacâncias. Essas vacâncias podem iniciar a oxidação do substrato gerando estes radicais catiônicos. No entanto, os radicais $\cdot\text{OH}$ também podem ser gerados a partir das moléculas de água (Amat et al., 2005b).

Uma vez formado o par elétron/vacância, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula formando sítios oxidantes e redutores (Sauer, 2002). Os sítios oxidantes tem capacidade de mineralizar vários compostos orgânicos, enquanto os sítios redutores são hábeis em reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido. A Figura 3.7, apresenta o diagrama das bandas de energia de uma partícula de TiO_2 (Sauer, 2006).

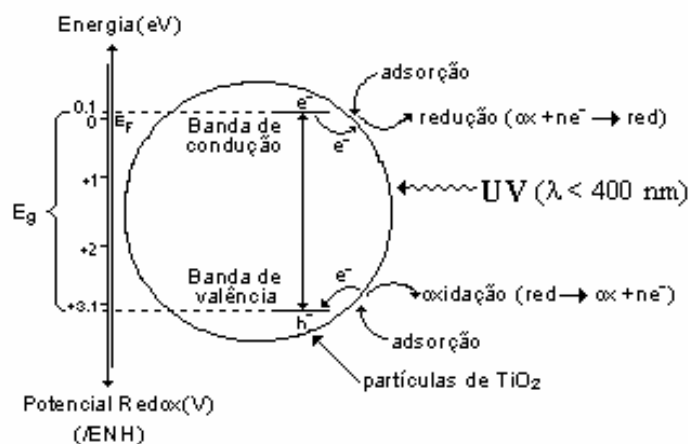


Figura 3.7: Diagrama da banda de energia de uma partícula de TiO_2 (Sauer, 2006)

Alguns fatores devem ser levados em consideração quando da utilização do dióxido de titânio como catalisador como: o pH da reação, o período de incidência da luz, a concentração de catalisador utilizada, os tipos de contaminantes e suas concentrações no efluente e a configuração do reator (EPA - Handbook, 1998).

Uma das vantagens deste processo oxidativo avançado, é a possibilidade do uso da luz solar, que tem se mostrado eficiente no tratamento de alguns efluentes industriais. As técnicas fotocatalíticas têm se mostrado eficientes na remoção de contaminantes presentes em efluentes da indústria de papel e celulose (Amat et al., 2005b; Silva et al., 2004), herbicidas, pesticidas, dentre outros poluentes orgânicos e inorgânicos tóxicos, podendo chegar à mineralização total ou parcial destes compostos (Herrmann, 1999), bem como pode ser utilizado em processos de desinfecção para a inativação de agentes patogênicos como a *Escherichia coli* (Cho et al., 2004).

3.4.8 Adsorção

Os processos de adsorção têm sido citados como técnica promissora devido à produção de efluentes de alta qualidade, alta capacidade de remoção de poluentes estáveis e por sua viabilidade econômica, quando comparado a outras metodologias de tratamento de águas (Sauer, 2002).

A eficiência da adsorção dependerá das características do material adsorvente (tamanho de partícula e poro, área superficial, densidade, dureza, potencial superficial) e das características dos contaminantes presentes na água (concentração, tendência química para deixar a água, solubilidade, atração do composto pela superfície do meio) (Kocher et al., 2004). Machado (2007) relata que o processo de adsorção de corantes utilizando pirita e um compósito granular de carvão mineral recoberto com óxido de ferro apresenta boa capacidade de adsorção, entretanto esta capacidade é dependente do pH da solução.

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais citados em trabalhos relacionados à adsorção, devido a seu custo relativamente baixo, sendo uma opção na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água. Apresenta uma área superficial e porosidade elevada, tornando-o capacitado para a adsorção de gases e compostos dispersos ou dissolvidos em líquidos (Oliveira et al., 2002).

Uma das formas de melhorar o processo de adsorção é o uso de óxidos metálicos recobrindo a superfície do material adsorvente. Desta forma, além da retenção física oferecida pelo material granular, poderão ocorrer reações químicas entre o adsorvente e os compostos contaminantes a serem removidos.

Vários trabalhos têm abordado o uso de materiais suportes como a areia, o carvão mineral, materiais poliméricos para o recobrimento com óxidos metálicos (Lai e Chen, 2001, Lukasik et al., 1999, Truesdail et al., 1998). Dentre os muitos metais citados na literatura, o óxido de ferro tem tido destaque, por apresentar área superficial relativamente grande, cargas superficiais e por sua capacidade de controlar concentrações de matéria orgânica e metais livres no solo ou água através de reações de adsorção (Lai e Chen, 2001).

3.4.9 Filtração Adsorativa e Oxidação Catalítica

O processo de filtração associado à adsorção tem se mostrado uma alternativa promissora no tratamento de efluentes, pois através deste processo é possível obter-se a remoção de metais como ferro, manganês, arsênio, matéria orgânica não biodegradável, sólidos suspensos e dissolvidos além de microrganismos (Moreira et al., 2003; Leupin e Hug, 2005; Marrara, 2005; Kuroda, 2006; Vargas et al., 2007). Contudo, a possibilidade de

se utilizar como componente do leito granular materiais capazes de catalisar a oxidação destes contaminantes, pode aumentar em muito a eficiência do processo.

A filtração adsortiva e filtração de flocos (formação de flocos por oxidação) são mecanismos físico-químicos muito utilizados na remoção de metais presentes em águas subterrâneas. O processo de adsorção pode ocorrer de duas formas: por adsorção química, onde a substância a ser removida reage com a superfície do material adsorvente fixando-se a este e assim formando uma nova camada adsorvente, ou ainda por adsorção física onde em alguns casos é necessária a adição de oxidantes para a formação dos flocos e posterior remoção pelo filtro (Sharma et al., 2003, Kocher et al., 2004).

Os materiais adsorventes utilizados nos processos de filtração na composição do leito filtrante são a areia, carvão ativado, resinas poliméricas, dióxido de manganês, greensand (areias cobertas com material oxidante), Carbotrat ap[®], argilas dentre outros. Alguns materiais alternativos têm sido foco de estudo como a casca de arroz, serragem, bagaço de cana de açúcar, sabugo de milho triturado (Brandão et al., 2003), areias revestidas com lodo orgânico imobilizado com substâncias bactericidas (Herrera et al., 2004), etc.

A eficiência do material adsorvente utilizado nos processos de adsorção e filtração depende de alguns fatores quando ao seu preparo, fatores estes como: pH, concentração de ferro na solução, reagente utilizado (FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), temperatura, etc. Porém, independentemente da metodologia utilizada, a cobertura com óxido de ferro aumenta a área superficial, aumenta o ponto de carga zero e aumenta, drasticamente, a capacidade do adsorvente na remoção de íons metálicos em solução (Madeira, 2003).

Na filtração adsortiva as substâncias presentes nas águas residuárias são removidas por adsorção sobre a superfície do meio filtrante. Estas substâncias são oxidadas na superfície do meio em presença de oxigênio, produzindo uma nova superfície de adsorção e conseqüentemente permitindo a continuidade do processo (Sharma et al., 2003).

A maior dificuldade observada na utilização da filtração adsortiva está relacionada ao aumento da perda de carga no leito com o passar do tempo e o aumento de sólidos depositados no leito. No entanto é possível prever o aumento da perda de carga, através da utilização de modelos baseados em modificações na equação de Carman-Kozeny, onde alguns parâmetros são constantes empíricas determinadas a partir de dados experimentais.

Desta forma, torna-se viável a manipulação das vazões utilizadas no processo buscando minimizar os efeitos da perda de carga (Boller e Kavanaugh, 1995).

A remoção dos contaminantes da água através da filtração adsortiva dependerá de alguns fatores como o tipo de sólido que constitui o leito, pois um determinado tipo de material adsorvente não será capaz de remover todos os tipos de contaminantes presentes no efluente, por isso é necessária a caracterização do efluente antes de se escolher o material que irá compor o meio (Kocher et al., 2004).

Outro parâmetro que afeta a adsorção é o tempo de contato entre a água contaminada e o material que constitui o leito, o qual é determinado em função da taxa do fluxo da água. A filtração adsortiva terá sua capacidade comprometida no momento em que todos os sítios de adsorção do meio estiverem tomados pelas substâncias contaminantes da água. Assim o leito estará saturado podendo deixar de adsorver estas substâncias que poderão se desprender do meio e ser arrastadas pela água (Kocher et al., 2004).

3.5 Restrições ao reuso de águas

O reuso de águas de qualidade inferior em atividades menos exigentes é indispensável nos dias de hoje, primeiramente como forma de preservar as águas de qualidade superior para o consumo humano e depois como uma barreira contra contaminações dos corpos receptores. A forma mais difundida de reutilização de efluentes tem sido a irrigação agrícola, cuja maior vantagem é o aporte de nutrientes aos cultivos, porém também têm sido feito reusos industriais e injeção de aquíferos (Brito e Tinôco, 2000; Bastos et al., 2005; Santos et al., 2006).

A falta de legislação específica que oriente as ações no setor de reuso, dificulta em muito a utilização segura destas águas. Em virtude dos riscos potenciais associados a reutilização do esgoto tratado quanto a proteção da saúde pública, aliados a questões técnicas e financeiras, o reuso direto urbano não potável, com uso restrito apresenta-se como a alternativa mais segura (Semura et al., 2004).

As principais restrições associadas ao reuso encontram-se na presença de substâncias químicas tóxicas e microrganismos patogênicos. Quanto às restrições a presença de microrganismos patogênicos, deve-se garantir que estes não estejam na água

em concentrações que representem riscos aos usuários ou às pessoas que possivelmente entrem em contato com esta água. A forma de controle utilizada para avaliar a qualidade microbiológica das águas de reuso, é através do monitoramento utilizando microrganismos indicadores como os coliformes, estes advertem quanto a segurança sanitária das águas (Mancuso e Santos, 2003).

A Tabela 3.5 apresenta os critérios de proteção contra microrganismos patogênicos para reuso de água. As águas residuárias apresentam como parte de seus contaminantes, substâncias de origem orgânica e inorgânica, os contaminantes de origem inorgânica como metais pesados tem seus efeitos sobre a saúde humana relativamente conhecidos, já para as substâncias orgânicas os conhecimentos a respeito dos efeitos são ainda limitados. Contudo, a presença de compostos inorgânicos em efluentes exclusivamente domésticos é bastante reduzida, não restringindo assim o seu uso para diversos fins após o tratamento adequado (Mancuso e Santos, 2003).

A presença ou não de compostos de origem inorgânica e compostos orgânicos sintéticos no efluente de esgoto sanitário, tem como principal fonte despejos industriais na rede coletora de esgotos, estes compostos quando em níveis acima de determinados limites em águas de uso potável, podem resultar em doenças crônicas em vários órgãos e regiões do corpo (Mancuso e Santos, 2003).

Desta forma, a implementação bem sucedida de um projeto de reuso de água dependerá de múltiplos fatores, incluindo saúde pública, aceitação popular, quantidade e qualidade de água requeridas, suprimento confiável e variabilidade de demanda e aspectos econômicos. Em um ambiente urbano, vários níveis de qualidade da água correspondem a diferentes usos, incluindo água para beber, para higiene pessoal, para irrigação de culturas e para limpeza urbana e industrial. O transporte e a distribuição da água recuperada têm uma influência significativa na viabilidade econômica, especialmente em comunidades com densidade populacional de baixa a moderada. A tendência é de que fatores complexos de economia e riscos para a saúde pública tenham um papel principal no processo de tomadas de decisões (Marrara, 2005). Assim, o tratamento de esgoto com finalidade de reuso é um processo que exige múltiplas barreiras cujo grau de complexidade irá depender da qualidade do efluente exigida para o uso determinado.

Tabela 3.5: Critérios de proteção contra microrganismos patogênicos para reuso de água

Tipo de reuso	Requisitos mínimos de segurança bacteriológicas para a água tratada		
	Padrões	Tratamento	Monitoramento
Urbano	Coli. fecais: ausentes Turbidez: máx. 2 UNT CRL: mín. 1mg/L	Secundário+filtração +Desinfecção	Coli: diário Turbidez: contínuo CRL: contínuo
Irrigação, plantas consumidas cruas	Coli. fecais: ausentes Turbidez: máx. 2 UNT CRL: mín. 1mg/L	Secundário+filtração +Desinfecção	Coli: diário Turbidez: contínuo CRL: contínuo
Irrigação, plantas consumidas cozidas	Coli. fecais: máx. 200/100mL CRL: mín. 1mg/L	Secundário+ Desinfecção	Coli: diário CRL: contínuo
Irrigação, plantas não comestíveis	Coli. fecais: máx. 200/100mL CRL: mín. 1mg/L	Secundário+ Desinfecção	Coli: diário CRL: contínuo
Recreacional, enchimento de lagos de contato primário	Coli. fecais: ausentes Turbidez: máx. 2 UNT CRL: mín. 1mg/L	Secundário+filtração +Desinfecção	Coli: diário Turbidez: contínuo CRL: contínuo
Recreacional, para enchimento de lagos paisagísticos	Coli. fecais: máx. 200/100mL CRL: mín. 1mg/L	Secundário+Desinfecção	Coli: diário CRL: contínuo
Industrial, para resfriamento sem recirculação	Coli. fecais: máx. 200/100mL CRL: mín. 1mg/L	Secundário +Desinfecção	Coli: diário CRL: contínuo
Industrial, para resfriamento com recirculação	Variáveis dependendo da taxa de recirculação	Secund.+Desinfecção Pode ser necessário incluir coagulação química e filtração Depende dos tipos de uso	Coli: diário CRL: contínuo
Industrial para outros usos			
Paisagismo, preservação da vida selvagem etc.	Coli. fecais: máx. 200/100mL	Secundário+Desinfecção. Pode ser necessário incluir um de cloração	Coli: diário CRL: contínuo
Recarga de aquíferos subterrâneos para uso não potável	Variáveis, dependendo do local e dos usos da água	Primário para infiltração/percolação. Primário+secundário para injeção. Pode ser necessário incluir tratamento adicional.	Depende do tipo de tratamento e dos usos
Recarga de aquíferos subterrâneos para usos potáveis por injeção direta	Deve atender aos padrões de potabilidade após a percolação da água pela zona insaturada. Coli. fecais: ausentes Turbidez: máx. 2 NTU CRL: mín. 1mg/L Padrões de potabilidade	Secundário+Desinfecção Dependendo do caso, pode ser necessário incluir filtração e tratamento avançado Secundário+Filtração +Desinfecção+Tratamento Avançado	Coli: diário CRL: contínuo Probabilidade: 3 em 3 meses Coli: diário Turbidez: contínuo CRL: contínuo Probabilidade: 3 em 3 meses
Aumento de vazão para abastecimento público	Coli.Fecais: ausentes Turbidez: máx. 2 NTU CRL: mín. 1mg/L Padrões de potabilidade	Secundário+Filtração +Desinfecção+Tratamento Avançado	Coli: diário Turbidez: contínuo CRL: contínuo Prob.: 3 em 3 meses

*CRL (Cloro residual livre) Mancuso e Santos, 2003 modificado.

4-Material e Métodos

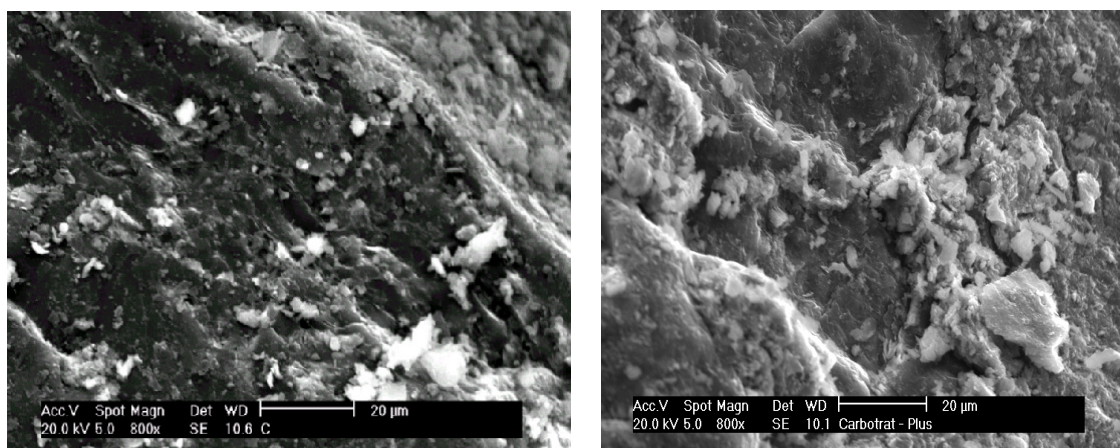
4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Meio granular de filtração

4.1.1 Caracterização do adsorvente AdC e catalisador heterogêneo CP

A amostra do carvão mineral adsorvente AdC e do catalisador heterogêneo CP (carvão mineral recoberto com óxido de ferro) foram fornecidas pela Carbonífera Criciúma S.A. e analisadas utilizando SEM (SEM/EDAX Philips XL-30, Scanning Electronic Microscope). A Figura 4.1 apresenta a análise microscópica de eletrônica varredura dos sólidos AdC e CP. Observa-se a formação de agregados de óxidos de ferro aparentemente amorfos, depositados nas partículas do CP.

O catalisador CP é denominado comercialmente como CARBOTRAT Premium® consiste em um composto a base de óxido de ferro e carvão mineral que apresenta de 0,6 – 1,5 % (g.g^{-1}) de óxido de ferro em sua composição (Moreira et al. INPI, 2004). Quando o CP vem da indústria apresenta aproximadamente 1,5% de Fe_2O_3 , mas quando submetido a uma etapa de lavagem por cerca de três horas este valor diminui para 0,9%.



(a)

(b)

Figura 4.1: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do AdC (a), CP (b).

A Tabela 4.1 apresenta a análise química e a caracterização textural de ambos os sólidos.

Tabela 4.1: Análise química e a caracterização textural do AdC do CP

	AdC	CP
Ponto de carga zero	6,7	8,4
Área BET (m ² g ⁻¹)	5	3,8
Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	1,42x10 ⁻³	2,54x10 ⁻³
Análise Elementar % em peso na partícula		
C	74,70	31,25
Mg	-	-
O	16,56	17,89
Na	-	4,81
Al	3,20	8,25
Si	4,17	7,41
S	-	4,89
Cl	-	1,53
K	0,56	0,93
Ca	-	1,44
Fe	0,48	21,04
Ti	0,33	0,54

4.2 Efluente

4.2.1 Esgoto Sanitário Tratado

O efluente utilizado nos experimentos foi esgoto doméstico tratado (EST) através do processo biológico de lodos ativados, obtido na Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN. A Tabela 4.2, apresenta as características médias do efluente utilizado nos experimentos, sendo a caracterização do mesmo foi realizada no laboratório como parte dos trabalhos, os métodos analíticos foram desenvolvidos segundo Standard Methods (AWWA, 1995). Durante o trabalho foram avaliados os seguintes parâmetros: cor, turbidez, coliformes totais, e o monitoramento da DQO. Os demais parâmetros não foram avaliados por estarem dentro da faixa exigida para o reuso de águas adotada neste trabalho.

Tabela 4.2: Características do esgoto sanitário tratado (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 - 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 - 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 - 655
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)*	5-10
DQO (mg de O ₂ /L)	20 - 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 - 265
Turbidez (FTU)	5 - 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10⁴ - 10⁵
Condutividade (μS)	700 - 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

4.2.2 Efluente Sintético

O meio sintético utilizado foi inoculado com bactéria *Escherichia coli* – ATCC 25922, bactéria gram-negativa anaeróbia facultativa. Esta cepa foi mantida em tubos inclinados com ágar nutriente (Merck) e peptona de carne (Merck) sob refrigeração (4°C).

4.2.2.1 Preparo do efluente sintético

O preparo do efluente sintético utilizado nos ensaios de filtração foi realizado segundo Watts, et al. (2003). As bactérias foram removidas do refrigerador e então inoculadas em erlemeyeres de 500 mL, contendo uma solução nutritiva de 8 g/L de peptona e 1 g/L de glicose. Estes foram então incubados em shaker a 35°C por 24 horas a 150 rpm. A biomassa suspensa foi recolhida por centrifugação a 167 xg e ressuspensa em 0,2 L de solução de peptona 0,001% m/v, sendo então realizadas as diluições necessárias para a obtenção do efluente nas condições desejadas.

4.3 Metodologia

O processo Fenton heterogêneo em leito fixo é resultado do processo de retenção física, reações homogêneas, reações heterogêneas de oxidação e adsorção dos compostos dissolvidos e em suspensão retidos sobre o sólido. Estes processos podem ocorrer

simultaneamente de forma independente ou ainda atuarem de forma sinérgica. Para avaliar cada um dos processos isoladamente, foi proposto o estudo independente de cada processo, como mostrado na Figura 4.2.

A Figura 4.2 apresenta o fluxograma da metodologia experimental utilizada no estudo.

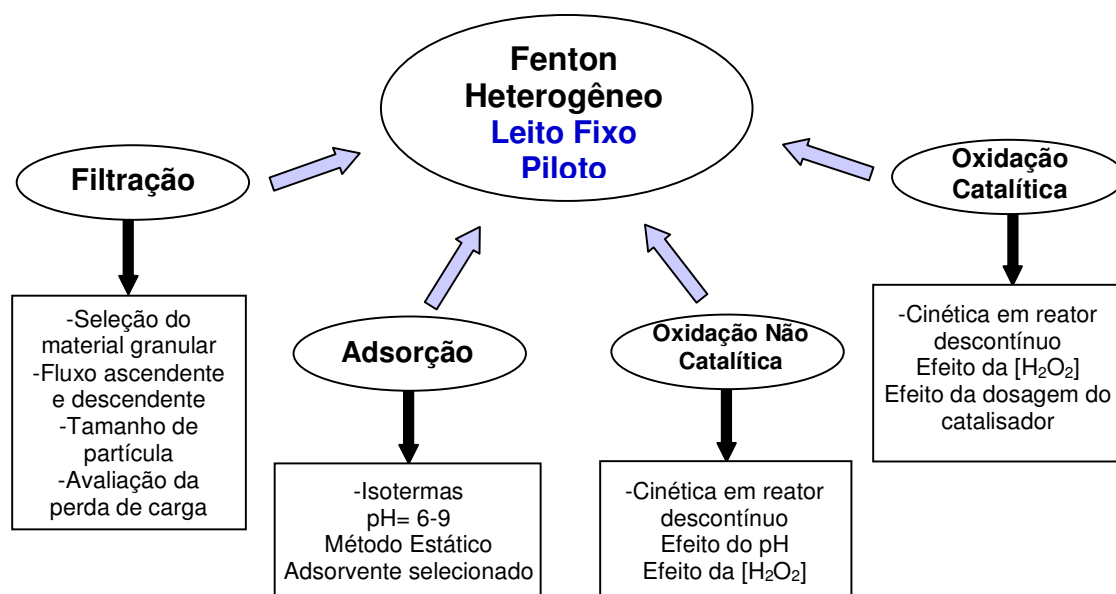


Figura 4.2: Fluxograma da metodologia experimental

4.3.1 Adsorção

4.3.1.1 Isotermas de adsorção

Os experimentos de adsorção com o efluente sintético e efluente de esgoto sanitário tratado (EST) foram conduzidos através do método estático, com duração de 24 horas em temperatura $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Avaliou-se a faixa de pH inicial de 6 – 9 nos experimentos com o efluente sintético. Os ensaios foram realizados utilizando o carvão mineral recoberto com óxido de ferro CP. A concentração de catalisador utilizada nos ensaios variou entre 5 a 50 gL^{-1} mantendo-se o volume de efluente constante (200 mL). Não foi realizado ajuste de pH durante o período de adsorção.

Os experimentos com o esgoto sanitário tratado foram conduzidos no pH natural do mesmo. Os frascos foram mantidos sob agitação constante (100rpm) em banho

termostatizado por 24 horas e, após este período, foram retiradas alíquotas de cada frasco para posterior análise quanto à presença de *Escherichia coli* e coliformes totais.

4.3.2 Filtração

4.3.2.1 Seleção do Material Granular - Filtração adsortiva do esgoto sanitário

Foram utilizados Areia, AdC e CP com diferentes tamanhos de partículas, como mostrado na Tabela 4.3. Experimentos preliminares foram realizados em uma coluna de vidro com diâmetro= 3,8 cm, altura do leito= 20 cm e volume do leito= 226,82 cm³, testando diferentes meios granulares e diferentes sistemas de escoamento (ascendente (FDA) e descendente (FDD)), com tempo de residência total de 4 minutos em todos os experimentos, com exceção do experimento com o catalisador CP onde se utilizou 10 minutos de tempo de residência. Nos experimentos com o catalisador CP foi adotado um tempo de residência maior, devido ao fato de que paralelo foram realizados experimentos cinéticos em batelada que demonstraram que a inativação de coliformes totais utilizando o catalisador e o H₂O₂ ocorre de forma mais lenta havendo assim a necessidade de maior tempo de contato.

Tabela 4.3: Características da coluna

Meio Granular	Escoamento	Tamanho de partícula (mm)	Porosidade do leito	Massa (g)	Altura de cada fração (cm)	Vazão (mL/min)
AdC	FDA	0,25<d0<0,71	0,356	32,75	3	25,54
		0,42<d1<1,00	0,400	130,1	14	
		1,68<d3<2,38	0,370	29,99	3	
Areia	FDA	0,25<d0<0,71	0,320	50,10	3	24,43
		0,42<d1<1,00	0,404	90,40	7	
		0,50<d2<1,68	0,332	110,9	7	
		1,68<d3<2,38	0,380	49,80	3	
Areia/AdC	FDD	d1 areia	0,404	160,76	12	26,13
		d2 AdC	0,364	70,25	8	
AdC	FDD	0,50<d2<1,68	0,364	176,82	20	24,76
AdC	FDD	0,42<d1<1,00	0,400	175,00	20	27,22
Areia	FDD	0,42<d1<1,00	0,404	272,32	20	27,49
Areia	FDD	0,50<d2<1,68	0,332	316,21	20	22,59
CP	FDD	0,73-0,81	0,459	193,1	20	10,4

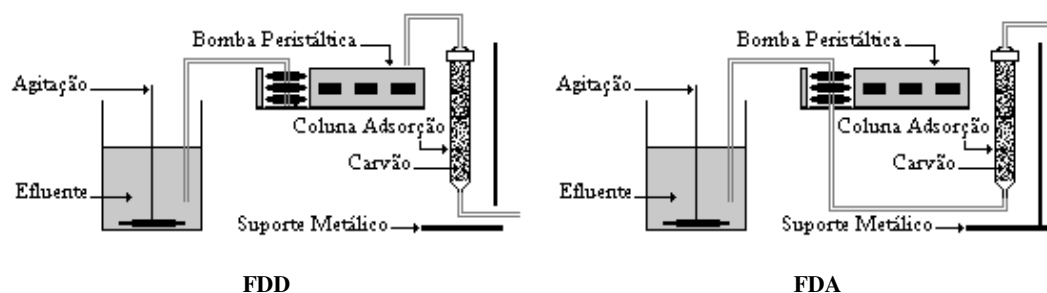


Figura 4.3: Representação esquemática do sistema experimental

Uma representação esquemática do sistema é mostrada em Figura 4.3. As esferas de vidro utilizadas como suporte (diâmetro = 3mm) são colocadas no fundo de cada coluna. Antes de usar as colunas, a água destilada é passada através delas por 60 minutos, realizou-se também a leitura da perda de carga dentro do sistema durante a filtração, através de um manômetro contendo tetracloreto de carbono, para todos os experimentos apresentados na Tabela 4.3. Após estes testes preliminares optou-se por utilizar o sistema de escoamento descendente em todos os experimentos de filtração, devido às dificuldades operacionais observadas na utilização do escoamento ascendente.

4.3.3 Cinética de oxidação não catalítica

4.3.3.1 Cinética de oxidação não catalítica - Inativação de Coliformes totais e *Escherichia coli* com H_2O_2

Nesta etapa dos trabalhos foram realizados experimentos de contato entre o efluente de esgoto sanitário tratado (EST) e soluções de H_2O_2 nas concentrações de 0 a 300 mg/L com tempo de contato de 10 minutos. Os ensaios cinéticos de oxidação não catalítica com o efluente sintético e o EST foram realizados utilizando-se béqueres de 1L, com volume total de 500 mL de líquido e H_2O_2 , nas concentrações de H_2O_2 de 25, 50, 75 e 100 mg/L, retirando-se alíquotas em intervalos regulares de tempo, para análise. O período de duração de cada ensaio foi de 60 minutos. Para evitar que ocorresse a diluição do efluente com a adição do H_2O_2 , utilizou-se em todos os experimentos soluções de H_2O_2 com concentrações

conhecidas, para que a quantidade de H_2O_2 adicionada ao volume de efluente não ultrapassasse 8% volume total.

4.3.3.2 Cinética de oxidação não catalítica – Efeito do pH

Foram realizados experimentos utilizando-se béqueres de 1 L, com volume total de 500 mL de efluente sintético e H_2O_2 nas concentração de 100 mg/L, retirando-se alíquotas em intervalos regulares de tempo, para análise de *Escherichia coli*. A faixa de pH avaliada neste trabalho foi de 6 - 9.

4.3.4 Cinética de oxidação catalítica

4.3.4.1 Cinética de oxidação catalítica com H_2O_2

Foram realizados experimentos cinéticos em batelada com o efluente de esgoto sanitário tratado (EST) e sintético para avaliar a o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio e da dosagem de catalisador (CP), na inativação das bactérias coliformes totais e *Escherichia coli*. A cinética de oxidação catalítica foi acompanhada em reatores descontínuos de 1 L, sob agitação de 120 rpm. Para evitar que ocorresse a diluição do efluente com a adição do H_2O_2 , utilizou-se em todos os experimentos soluções de H_2O_2 com concentrações conhecidas, para que a quantidade de H_2O_2 adicionada ao volume de efluente não ultrapassasse 8% volume total.

Ao efluente sintético ou EST era inicialmente adicionada a dosagem desejada de catalisador. Em seguida era adicionado o H_2O_2 na quantidade que resultasse na concentração inicial desejada (25 a 100 mg/L) sendo o volume final de efluente mais H_2O_2 , igual em todos os testes (500 mL). A dosagem de catalisador utilizada encontrava-se na faixa de 5 a 40 g/L. Alíquotas do líquido eram retiradas periodicamente para posterior análise e caracterização. Em todos os casos, a quantidade máxima de líquido retirado dos reatores não excedeu a 15 % do volume total utilizado na reação.

4.3.5 Filtração do esgoto sanitário tratado (EST) e efluente sintético

4.3.5.1 Tratamento oxidativo em leito fixo - Efluente Sintético (*Escherichia coli* ATCC-25922)

Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro (diâmetro= 3,8 cm, altura do leito= 20 cm e volume do leito= 226,82 cm³). Em sistemas de escoamento descendente (FDD), com tempo de residência total de 10 minutos (Tabela 4.4), utilizando um efluente sintético contendo a bactéria *Escherichia coli* ATCC-25922.

Tabela 4.4: Experimentos em coluna com e sem peróxido de hidrogênio

Meio Granular	Escoamento	Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	Tamanho de partícula (mm)	Porosidade do Leito	Massa (g)	Altura de cada fração (cm)	Vazão (mL/min)	Efluente
CP	FDD	0	0,81	0,45	193	20	10,2	sintético
CP	FDD	25	0,81	0,45	6747,98	45	366	EST
CP	FDD	50	0,81	0,45	6747,98	45	366	EST
CP	FDD	75	0,81	0,45	6747,98	45	366	EST
CP	FDD	100	0,81	0,45	6747,98	45	366	EST
CP	FDD	100	0,81	0,45	193	20	10,2	sintético

4.3.5.2 Tratamento oxidativo do esgoto sanitário tratado (EST) em leito fixo

Os experimentos com o esgoto sanitário tratado (EST) através do processo de lodos ativados foram realizados em uma coluna de poli(cloreto de vinila) (PVC) com as seguintes características: diâmetro= 15 cm, altura do leito= 45 cm, volume do leito= 7952,16 cm³. Foi usado, o fluxo descendente de filtração, com um tempo de residência de 10 minutos. A Figura 4.4, apresenta a representação esquemática dos experimentos em leito fixo. As condições experimentais são detalhadas na Tabela 4.4.

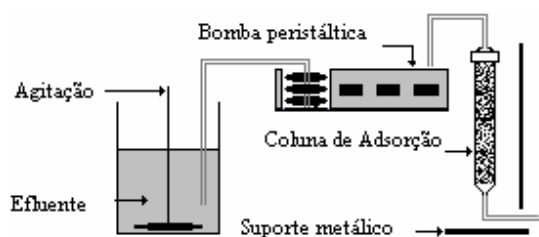


Figura 4.4: Representação esquemática do sistema (FDD – filtração em fluxo descendente).

4.3.5.3 Avaliação da barreira física do leito granular juntamente com a oxidação catalítica na remoção de Coliformes Totais

Foram realizados, testes experimentais em coluna de leito fixo de poli (cloreto de vinila) (PVC) (características da coluna descritas no item 4.3.5.2), os ensaios foram conduzidos de acordo com as condições experimentais mostradas na Tabela 4.5, em fluxo descendente, onde o efluente juntamente com a solução de H_2O_2 com concentração de 100 mg/L, ficaram em recirculação por um período total de 70 minutos, com tempo de residência de 10 minutos por passagem. Como constituinte do leito foi utilizado o compósito recoberto com óxido de ferro (CP) e em um segundo experimento a areia.

Tabela 4.5: Características dos experimentos cinéticos em leito fixo

Meio	Porosidade (ϵ)	Vazão (mL/min.)	Tempo de Residência (min.)
Compósito granular (CP)	0,45	366,0	10
Areia	0,48	378,8	10

4.3.5.4 Filtração e Oxidação não simultânea

A filtração e oxidação não simultânea foi avaliada para medir a eficiência de cada tratamento isoladamente. Foram realizados os tratamentos de filtração adsortiva seguido de oxidação e oxidação seguida da filtração adsortiva. Em ambos os casos, o tempo de residência no interior do reator para o tratamento oxidativo foi de 10 minutos. O leito foi

constituído do catalisador recoberto com óxido de ferro (CP), sendo utilizada a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 100 mg/L.

Para a realização do experimento filtração adsortiva seguido de oxidação, o efluente juntamente com a solução de H_2O_2 percolou na coluna, sendo acoplado à saída um tanque de mistura para a posterior oxidação. No experimento oxidação seguida de filtração o tanque de mistura foi acoplado antes da entrada da coluna de filtração.

4.3.6 Foto-Fenton, Fenton, peroxidação catalítica do Efluente Sintético

Foram realizados experimentos em reator fotoquímico utilizando o efluente sintético contendo a bactéria *Escherichia coli* ATCC-25922. O volume útil do reator é de 400 mL e é irradiado por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 150 watts. A lâmpada UV era envolvida por um tubo de quartzo no centro do reator para assegurar um campo de radiação homogênea (Sauer, 2006). Para evitar o aquecimento da solução, água foi circulada por uma jaqueta cilíndrica ao redor do tubo do reator, e em todos os experimentos a temperatura era controlada em 25 °C. Antes de iniciar as reações, a lâmpada UV era pré-aquecida fora do reator por cerca de 30 minutos e em seguida era ajustada no centro do reator. A solução aquosa contendo o efluente e todos os reagentes era adicionada rapidamente no reator, dando início ao processo. Em intervalos regulares de tempo, uma alíquota da solução era retirada para realização das análises para acompanhamento do processo, com a precaução da retirada de no máximo 9 % do volume reacional ao final dos 60 minutos de reação. A Tabela 4.6 resume as condições experimentais dos testes realizados. O pH de reação, em todos os casos, ficou entre 5,5 e 6,0.

Tabela 4.6: Condições experimentais utilizadas nos testes

	Fe^{3+} (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)
UV	1	100
	1	-
	-	100
	-	-
Sem UV	1	100
Sem UV	40g/L de catalisador CP (0,77 mg/L de Fe^{3+})	100

4.3.7 Análise de Substâncias Específicas

Foram realizadas análises de Cromatografia Líquida – Espectroscopia de Massa (LC-MS) utilizando o cromatógrafo Thermo Electron (EUA). Foram utilizados os modos em ESI-MS (\pm). Estas análises foram realizadas na Alemanha na Universidade de Aachen - Institute of Environmental Engineering Environmental Analytical Laboratory. O objetivo foi avaliar quais as substâncias podem ser encontradas no efluente de esgoto sanitário tratado (EST) e nas amostras do efluente que sofreram diferentes tratamentos (Tabela 4.7). A extração dos contaminantes foi realizada em fase sólida (SPE), onde os poluentes presentes nas amostras foram extraídos usando cartuchos comercialmente disponíveis, LiChrolut RP-18 E (40-63 μ m) 500 mg da Merck.

Tabela 4.7: Tratamentos sofridos pelas amostras avaliadas através do LC-MS

Descrição	Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	Concentração do CP (g/L)	Tempo de contato (min.)
EST	-	-	-
EST+ H ₂ O ₂	100	-	60
EST+H ₂ O ₂ +CP	100	10	60

4.3.8 Avaliação da estabilidade do catalisador CP

Para avaliar a estabilidade do catalisador sólido foram realizadas análises de microscopia óptica e quantificação do ferro total nas amostras do catalisador CP lavado, utilizado na filtração adsorbtiva (durante 5 dias), filtração adsorbtiva/oxidação catalítica do efluente de esgoto sanitário tratado (EST) (durante 5 dias) e adsorção de efluente sintético por 24 horas. Já as análises de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios – X) foram realizadas nas amostras do catalisador CP puro, após a adsorção do efluente sintético durante 24 horas, após o contato com o peróxido de hidrogênio (100 mg/L) durante 60 minutos e utilizado no processo peroxidação catalítica do efluente sintético (100 mg/L de H₂O₂) durante 60 minutos.

4.3.9 Filtração adsortiva e filtração adsortiva/oxidação catalítica do EST - Planta Piloto

Foram realizados experimentos utilizando duas unidades de filtração idênticas, montadas em série (Figuras 4.5). A primeira operava como unidade de filtração adsortiva, por onde era alimentado o esgoto sanitário tratado (EST), em escoamento descendente. À saída da unidade A, existia um ponto para tomada de alíquotas do líquido filtrado (ESTF), que era periodicamente coletado e posteriormente determinadas suas características físicas e químicas para avaliação da eficiência do processo de filtração adsortiva. O ESTF era então alimentado à unidade B (reator catalítico) juntamente com peróxido de hidrogênio. A vazão de peróxido de hidrogênio era ajustada de modo que a sua concentração na entrada da unidade B fosse igual à determinada no experimento, a faixa de estudo foi de 100, 175 e 250 mg/L. Na saída da unidade B existia outro ponto de amostragem, para coleta e posterior caracterização do líquido tratado (ESTFO).

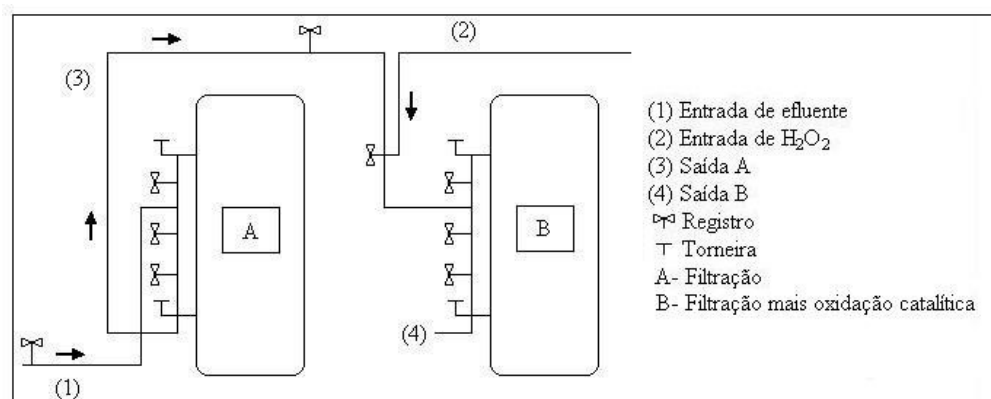


Figura 4.5: Esquema da unidade piloto

O esgoto sanitário tratado (EST) resultante do tratamento secundário de lodos ativados alimentava a unidade A do aparato experimental, à vazão de 660 mL/min, de forma que o tempo de residência fosse de 10 minutos. Em seguida, o líquido efluente da unidade A (ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado) alimentava a unidade B, após a adição de peróxido de hidrogênio. Peróxido de hidrogênio era continuamente alimentado na unidade B, utilizando-se uma bomba dosadora, à vazão tal que determinava que a sua concentração na entrada da unidade B fosse a desejada para o experimento. O tempo de residência na unidade B foi também fixado em 10 minutos. Em intervalos regulares de

tempo, alíquotas do EST, ESTF e ESTFO (esgoto sanitário tratado, filtrado e oxidado) eram recolhidas e submetidas às análises de caracterização (cor, turbidez, coliformes totais, DQO, pH, peróxido residual e condutividade). O sistema experimental foi operado continuamente por 8 horas, após o qual a alimentação era interrompida para a realização da retrolavagem com água tratada à vazão que permitisse a expansão de pelo menos 30% do leito. O conjunto foi avaliado por um período contínuo de 5 dias.

4.4 Métodos Analíticos

4.4.1 Caracterização do Efluente (EST)

As análises utilizadas na caracterização do esgoto doméstico tratado (EST), pH, DQO, cor, turbidez e sólidos, foram realizadas através das metodologias descritas pelo Standard Methods (AWWA, 1995).

4.4.2 DQO – Demanda Química de Oxigênio

As análises da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente e das amostras após o tratamento, foram realizadas utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado segundo Standard Methods (AWWA, 1995). Em alguns experimentos foi possível observar a interferência do peróxido de hidrogênio residual na análise da DQO das amostras. Assim, utilizou-se para a correção deste interferente, a realização de medidas periódicas de DQO em soluções de peróxido de hidrogênio de concentração 1 g/L o qual resultou em uma DQO de 263 mg/L. Resultado semelhante foi obtido por Lin e Lo em 1997, quando da análise da DQO de uma solução de 1 g/L de H₂O₂ onde foi encontrado 270 mg/L de DQO. Os valores encontrados eram então descontados dos resultados obtidos na análise de DQO.

4.4.3 Peróxido de Hidrogênio residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual na solução foi determinada pelo método iodométrico, catalisado por molibdato (Kolthoff, 1920), sendo a correção da

interferência do peróxido de hidrogênio nos testes de DQO foram realizados de acordo com Kang et al. (1999). Nos testes com a planta piloto foi utilizando o kit móvel adquirido da Merck para análise de H_2O_2 (0,5-25mg/L e 1-100mg/L) o qual se baseia em análise colorimétrica.

4.4.4 Cor

A análise de cor das amostras buscaram avaliar a remoção de sólidos dissolvidos presentes no efluente, foram determinadas em espectrofotômetro digital Modelo 724, através da leitura da absorbância a 455 nm, sendo expressa em mgPtCo/L.

4.4.5 Turbidez

A análise de turbidez das amostras tratadas e do efluente tem como finalidade avaliar a presença de sólidos em suspensão, foram realizadas em espectrofotômetro a 180°, utilizando um comprimento de onda de 450 nm, e foram expressas em FTU (Unidade Formazina de Turbidez).

4.4.6 Análise de sólidos

Foram realizadas análises de sólidos totais, sólidos suspensos e dissolvidos através do método gravimétrico (AWWA, 1995).

4.4.7 Medida de pH

O pH do efluente foi medido utilizando-se o método potenciométrico, indicado pelo Standard Methods (AWWA, 1995). Sendo o medidor de pH utilizado um modelo Micronal B – 474, que foi previamente calibrado com solução tampão de pH 7,0 e 4,0.

4.4.8 Análise de coliformes totais e *Escherichia coli*

Para a análise de coliformes totais e *Escherichia coli*, utilizou-se o kit microbiológico Coligel – 100K, usado para a quantificação bacteriana. Este kit foi adquirido da Hexis Científica S/A.

4.4.9 Análise cromatográfica

Foram realizadas análises de Cromatografia Líquida com detector de Espectroscopia de Massa (LC-MS). Estas análises foram feitas na Alemanha, na Universidade de Aachen - Institute of Environmental Engineering Environmental Analytical Laboratory.

4.4.9.1 Extração em Fase Sólida (SPE)

O cartucho de extração LiChrolut RP-18 (Merck), foi lavado duas vezes com acetona (grau cromatográfico) e metanol, e sequencialmente com água ultrapura (Milli-Q). Em seguida 100 mL da amostra foi filtrada no cartucho.

Os cartuchos contendo as amostras foram secos com nitrogênio por cerca de 15 minutos e então estocados em refrigeração (4°C) até sua posterior análise.

4.4.10 Análise de Microscopia Óptica

A microscopia ótica foi realizada no Laboratório de Materiais – Departamento de Eng. Mecânica da UFSC, utilizando o microscópio óptico Modelo DM-4000 M da Leica (Alemanha).

4.4.11 Análise de Ferro solúvel

As análises de ferro total foram realizadas pelo método colorimétrico o – Fenantrolina (AWWA, 1995).

4.4.12 Análise de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios – X)

Para a análise de XPS foi utilizado um aparelho da marca VG Microtech modelo ESCA3000 MULTILAB, situado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

5-Resultados e Discussão

Os resultados do trabalho serão apresentados na forma de artigos científicos e foram divididos em 10 seções, em cada seção é apresentado um breve resumo, metodologia específica utilizada, sendo então apresentados e discutidos os resultados. A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do capítulo resultados e discussão.

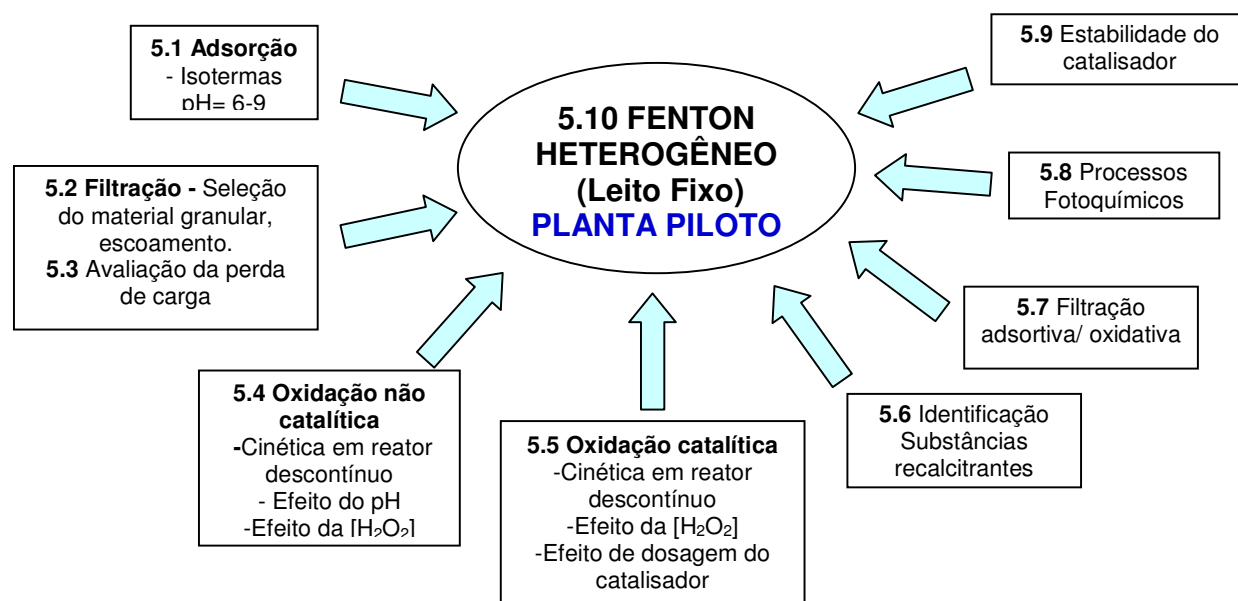


Figura 5.1: Fluxograma do capítulo resultados e discussão

- 5.1 Resultados preliminares – Adsorção
- 5.2 Seleção do material granular utilizado no tratamento terciário de esgoto sanitário tratado para reuso
- 5.3 Avaliação da perda de carga durante o tratamento terciário de esgoto sanitário tratado para reuso de água através da filtração adsortiva em leito de carvão granular
- 5.4 Inativação de *Escherichia coli* e de Coliformes totais através da peroxidação não catalítica – Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH
- 5.5 Cinética de desinfecção de esgoto sanitário através da oxidação catalítica com H₂O₂

- 5.6 Identificação de substâncias recalcitantes presentes no efluente de esgoto sanitário tratado (EST) e esgoto sanitário tratado oxidado (ESTO)
- 5.7 Filtração adsortiva/oxidativa do esgoto sanitário tratado e efluente sintético contendo *Escherichia coli* ATCC-25922
- 5.8 Inativação de *Escherichia coli* ATCC-25922 através de processos fotoquímicos
- 5.9 Mudanças nas características texturais e químicas do catalisador CP após os tratamentos de adsorção e peroxidação catalítica, filtração adsortiva e filtração adsortiva/oxidação catalítica
- 5.10 Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso – Avaliação de uma planta piloto

5.1 RESULTADOS PRELIMINARES

Resumo

A reutilização de águas com baixa qualidade, como esgoto doméstico como fontes alternativas de água deveriam ser consideradas para usos menos restritivos. Devido às exigências de qualidade de água restritivas em relação à água de reuso, a filtração em meio granular pode surgir como um tratamento terciário importante. Esta filtração remove quantias expressivas de particulados presentes nestas águas. Também existe a possibilidade desta técnica ser utilizada conjuntamente com outros recursos para promover a desinfecção efetiva, como também a aceitação estética destas águas. No presente trabalho foi avaliado o desempenho do meio granular CP (carvão mineral recoberto com óxido de ferro) no processo de adsorção das células de *Escherichia coli* ATCC – 25922 presentes no efluente sintético em diferentes pHs, bem como avaliou-se o efeito adsorativo deste material na remoção de coliformes totais presentes no esgoto sanitário tratado. Os resultados mostraram que o meio granular CP não apresenta efeito adsorativo sobre as células microbianas, independente do pH utilizado na reação. Entretanto, resultados que serão apresentados posteriormente nos demais itens deste trabalho demonstraram a eficiência deste meio granular quando utilizado em leito fixo no processo de filtração.

Palavras chave: adsorção, meio granular, *Escherichia coli*, tratamento de esgoto sanitário tratado.

5.1.1 Introdução

Atualmente a industrialização e urbanização mundial têm acelerado em muito a poluição do meio ambiente aquático, limitando assim suas fontes de água. Desta forma técnicas que busquem reciclar efluentes podem reduzir o estresse ambiental, podendo também surgir como fontes alternativas de água, reduzindo assim a demanda por água fresca (Abdessemed e Aim, 2000).

Várias tecnologias vêm sendo desenvolvidas buscando minimizar os efeitos causados pela escassez da água, dentre as diversas pode-se citar os processos oxidativos avançados (POAs), tratamento com membranas, filtração em leito granular, coagulação e adsorção, dentre outros.

Os processos de tratamento de águas utilizando a adsorção tem se destacado devido à sua eficiência. A adsorção de poluentes de soluções aquosas é um método bastante atrativo de tratamento de efluentes desde que produza uma água tratada com alto índice de qualidade. A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (Sauer, 2006).

O uso de carvão ativado no processo de adsorção é bastante comum, visto que este material tem se mostrado bastante efetivo na reabilitação físico-química de águas. Contudo o carvão ativado comercial é um material muito oneroso, inviabilizando em alguns casos a sua utilização (Malik, 2004). Assim, o uso de materiais alternativos como argilas minerais, bagaço vegetal, serragem, carvão mineral (Malik, 2004; Moreira et al., 2004b) dentre outros, pode ser uma alternativa para viabilizar a técnica de adsorção no tratamento de águas.

Uma das formas de melhorar o processo de adsorção é o uso de sólidos porosos que apresentem também alguma seletividade adsorptiva tal como, óxidos metálicos recobrimdo a superfície do material adsorvente. Desta forma, além da retenção física oferecida pelo material granular, poderão ocorrer reações químicas entre o adsorvente e os compostos contaminantes a serem removidos. Visto que o processo de adsorção pode ocorrer de duas formas distintas, por via química chamada quimissorção onde ocorre o envolvimento de interações químicas entre o adsorbato e adsorvente (como transferências de elétrons e formação de ligações químicas) ou ainda por via física onde as forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido (Sauer, 2006).

O presente trabalho busca avaliar o processo de adsorção de células de *Escherichia coli* presentes no efluente sintético e coliformes totais presente no esgoto sanitário tratado utilizando carvão mineral recoberto com óxido de ferro.

5.1.2 Material e Métodos

5.1.2.1 Meio Granular

Utilizou-se como adsorvente granular, carvão mineral recoberto com óxido de ferro CP lavado (Carbotrat Premium®) fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A. (Brasil).

5.1.2.2 Efluente Sintético

O efluente sintético utilizado foi inoculado com bactéria *Escherichia coli* – ATCC 25922, bactéria gram-negativa anaeróbia facultativa. Esta cepa foi mantida em tubos inclinados com ágar nutriente (Merck) e peptona de carne (Merck) sob refrigeração (4°C).

O efluente sintético foi preparado de acordo com o proposto por Watts et al. (2003). As bactérias foram removidas do refrigerador e então inoculadas em erlemeyeres de 500 mL, contendo uma solução nutritiva de 8 g/L de peptona e 1 g/L de glicose. Estes foram então incubados em shaker a 35°C por 24 horas a 150 rpm. A biomassa suspensa foi colhida por centrifugação a 167xg e ressuspendida em 0,2 L de solução de peptona, sendo então realizadas as diluições necessárias para a obtenção do efluente nas condições desejadas.

5.1.2.3 Efluente de Esgoto sanitário tratado (EST)

O efluente utilizado nos experimentos foi esgoto doméstico tratado através do processo de lodos ativados, coletado na Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN, do município de Florianópolis- SC. A Tabela 5.1.1 mostra as características médias do EST utilizado neste trabalho, sendo que a caracterização do mesmo foi realizada segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 5.1.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 - 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 - 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 - 655
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)*	5-15
DQO (mg de O ₂ /L)	20 - 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 - 265
Turbidez (FTU)	5 - 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10⁴ - 10⁵
Condutividade (μS)	700 - 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

5.1.2.4 Isotermas de adsorção

Realizou-se experimentos de adsorção com o efluente sintético e efluente de esgoto sanitário tratado (EST) através do método estático, com duração de 24 horas em temperatura $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Avaliou-se a faixa de pH inicial do efluente sintético de 6 – 9 que foi ajustado utilizando soluções de NaOH e HCl em baixa concentrações, o ajuste foi realizado antes da adição das células ao meio. Os ensaios foram realizados utilizando o carvão mineral recoberto com óxido de ferro (CP). A concentração de catalisador utilizada nos ensaios variou entre 5 a 50 gL^{-1} mantendo-se o volume de efluente constante (200 mL). Não foi realizado ajuste de pH durante o período de adsorção.

Os experimentos com o esgoto sanitário tratado foram conduzidos no pH natural do mesmo. Os frascos foram mantidos sob agitação constante a 100 rpm em banho termostatzado por 24 horas e, após este período, foram retiradas alíquotas de cada frasco para posterior análise quanto à presença de *Escherichia coli* e Coliformes totais.

5.1.3 Resultados

5.1.3.1 Efluente Sintético – *Escherichia coli* ATCC 25922

O equilíbrio de adsorção de *Escherichia coli* sobre o catalisador CP é mostrado nas Figuras 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3 para diferentes pHs. Os dados demonstraram que pode haver

adsorção das células bacterianas no carvão CP. Contudo, não se pode afirmar isto devido à oscilação dos pontos obtidos experimentalmente, deve se destacar que quando se trabalha com células microbianas pode estar havendo o crescimento das mesmas no meio durante o período de adsorção, o que foi observado na amostra do branco realizada juntamente com os experimentos de adsorção.

Mesmo havendo uma grande dispersão nos pontos obtidos experimentalmente, o que dificultou observar uma tendência clara em relação ao pH, foi realizado o ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais para os diferentes pHs, sendo a capacidade adsortiva do catalisador estimada através da Equação 5.1.1:

$$q(NMP/g) = K.N^{\frac{1}{n}} \quad (5.1.1)$$

onde N é a contagem de *Escherichia coli* em NMP/100mL e q é o número de colônias de bactérias (NMP) adsorvido por unidade de massa de sólido.

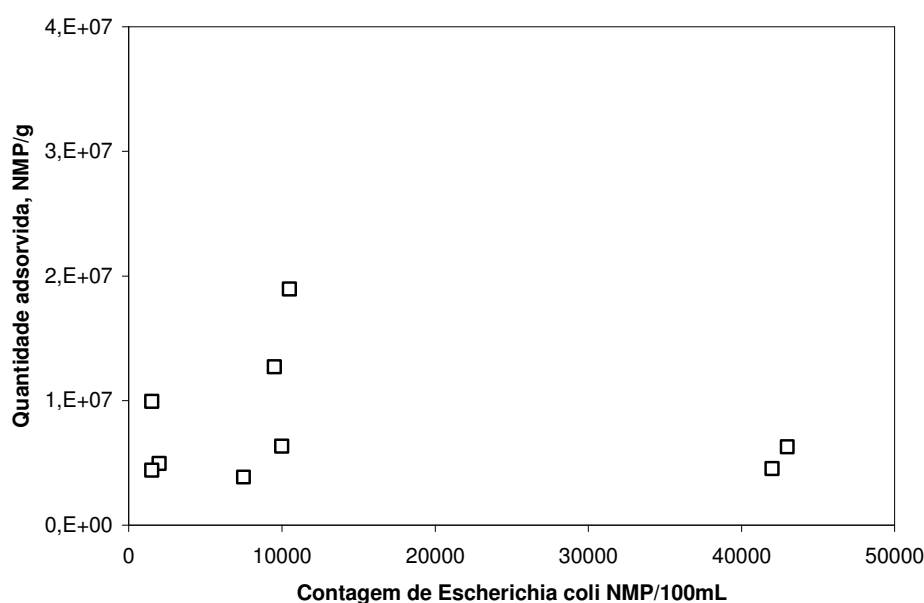


Figura 5.1.1: Equilíbrio de adsorção de *Escherichia coli* sobre o catalisador CP (T=26°C; volume de líquido de 200mL; pH 6).

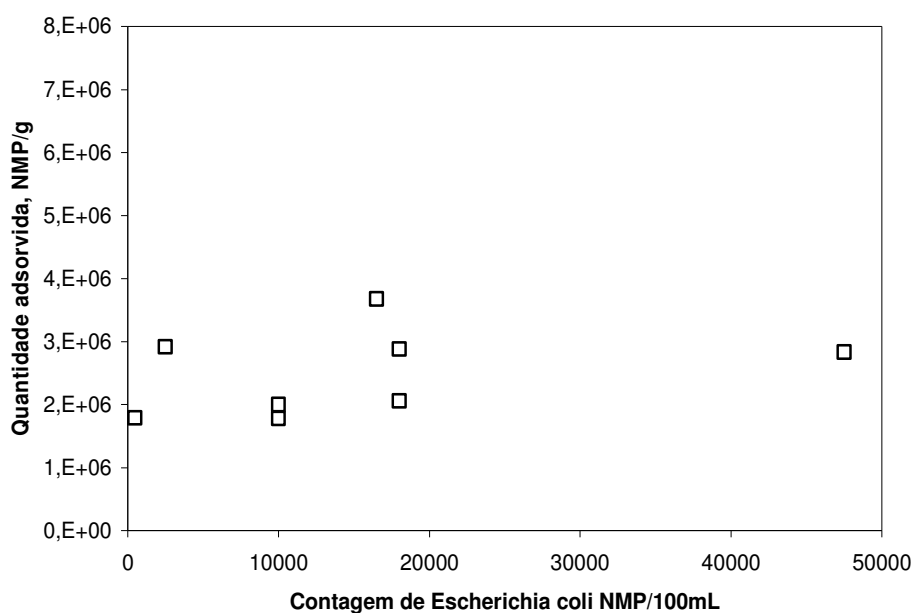


Figura 5.1.2: Equilíbrio de adsorção de *Escherichia coli* sobre o catalisador CP (T=26°C; volume de líquido de 200mL; pH 7,5).

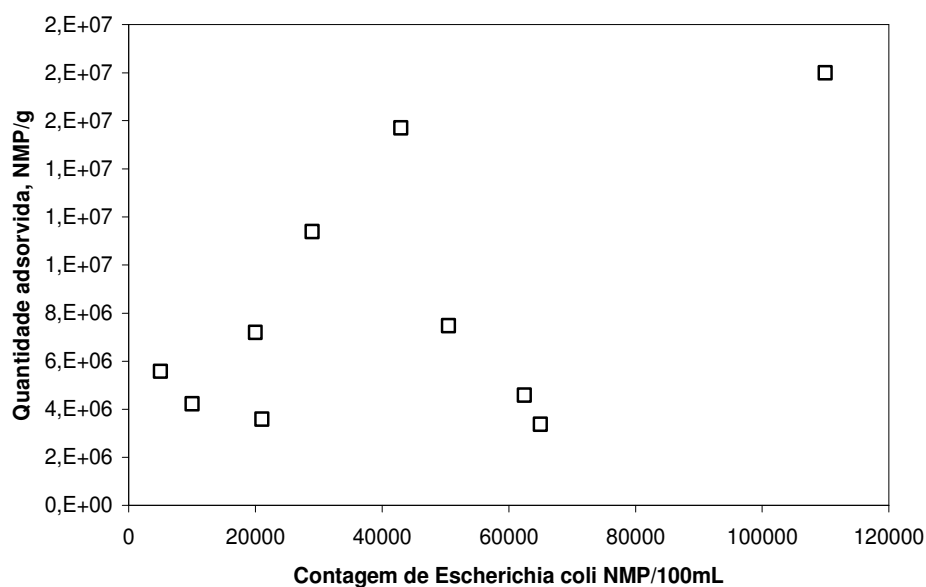


Figura 5.1.3: Equilíbrio de adsorção de *Escherichia coli* sobre o catalisador CP (T=26°C; volume de líquido de 200mL; pH 9).

A Tabela 5.1.2 apresenta as constantes de equilíbrio de Freundlich obtidas a partir dos resultados das Isotermas em diferentes pHs de adsorção.

Tabela 5.1.2: Parâmetros obtidos através das isotermas para diferentes pHs

pH	K	1/n
6	$4,926 \cdot 10^6$	0,057
7,5	$1,187 \cdot 10^6$	0,0782
9	$2,856 \cdot 10^6$	0,0754

Através dos resultados obtidos para adsorção foi possível concluir que o carvão CP apresentou nenhuma capacidade adsorviva para as células de *Escherichia coli* ATCC-25922.

5.1.3.2 Esgoto sanitário tratado – Coliformes totais

O equilíbrio de adsorção de Coliformes totais presentes no esgoto sanitário tratado sobre o catalisador CP é mostrado nas Figuras 5.1.4 para o pH natural do efluente de 7,24. Pode se observar uma grande oscilação nos pontos obtidos, provavelmente devido ao crescimento microbiano ou ainda a presença dos contaminantes que podem estar interferindo na adsorção das células sobre o carvão CP.

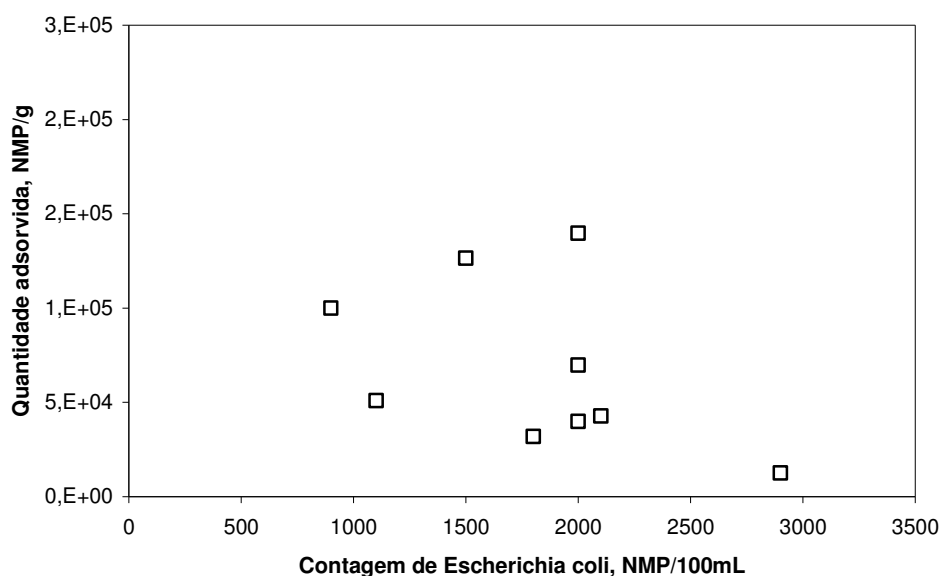


Figura 5.1.4: Equilíbrio de adsorção de Coliformes totais sobre o catalisador CP (T=26°C; volume de líquido de 200mL; pH 7.24).

Como pode se observar na Figura 5.1.4 o carvão CP não apresenta efeito adsorptivo visível sobre as células de coliformes totais presentes no efluente de esgoto sanitário tratado, visto que no esgoto sanitário o processo de adsorção se torna ainda mais complexo devido à diversidade de substâncias presentes no esgoto.

5.1.4 Conclusão

O carvão mineral recoberto com óxido de ferro CP não apresenta efeito adsorptivo visível sobre as células de *Escherichia coli* ATCC-25922 e coliformes totais presentes nos efluentes avaliados.

5.1.5 Referências Bibliográficas

ABDESSEMED, D.; NEZZAL, G.; BEN AIM, R. (2000). Coagulation-adsorption-ultrafiltration for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, v. 131, p. 307-314.

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

MALIK, P. K. (2004). Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazardous Materials B*, v. 113, p. 81-88.

MOREIRA, R.F.P.M.; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J. (2004b). Compósito granular para a remoção de contaminantes em águas e processos para produção dos mesmos, Patente PI0405916-6, INPI.

SAUER, T. (2006). Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado. *Tese Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, p. 21-23.

WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L. (2003). Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Advances in Environmental Res.* v. 7, p. 961–968.

5.2 Seleção do material granular utilizado no tratamento terciário de esgoto sanitário tratado para reuso

Resumo

O gerenciamento da água como recurso natural finito representa o principal desafio para desenvolvimento do futuro mundial. Enquanto a demanda de água continuar aumentando, a disponibilidade de água fresca é limitada. A reutilização de águas com baixa qualidade, como o esgoto doméstico tratado, como fonte de água de alternativa deveria ser considerada para usos menos restritivos. Devido às exigências de qualidade de água de reuso, a filtração em meio granular pode surgir como um tratamento terciário importante, pois remove material em suspensão e de natureza coloidal, contribuindo para a redução de cor, turbidez e remoção de microrganismos. Neste trabalho foi estudada a filtração adsortiva em meio granular para o tratamento terciário do esgoto doméstico, visando reuso da água. Três meios granulares foram avaliados (carvão mineral AdC, areia e um compósito CP), com diferentes tamanhos de partículas, utilizando a filtração no modo ascendente e descendente. Os parâmetros utilizados para selecionar o material granular mais adequado foram as remoções de sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e DQO. Os resultados mostraram que é possível remover 85 a 90% da cor e turbidez usando o carvão mineral AdC, no modo de filtração ascendente. Após 40 horas de filtração, uma redução abrupta na remoção da cor e da turbidez foi observada, sendo este fenômeno associado à saturação da capacidade adsortiva do carvão. Na filtração com areia, nenhum efeito adsortivo foi observado e o nível de cor e DQO removidos alcançou apenas 50% e 14%, respectivamente. Contudo, os melhores resultados foram obtidos com o compósito CP, sendo este o material granular adotado para a realização e desenvolvimento dos demais trabalhos.

Palavras chave: filtração, meio granular, reuso, tratamento de esgoto sanitário.

5.2.1 Introdução

O manejo adequado das fontes das águas naturais tornou-se um desafio para garantir o desenvolvimento mundial. A demanda por água tem crescido continuamente, tornando-se um problema bastante sério, visto que as reservas naturais deste recurso são limitadas. Muitos conflitos existentes no mundo que têm como tema a falta de água podem ser resolvidos através do reuso de efluentes tratados (Hamoda et al., 2004). A implementação da filtração terciária de efluente secundário tratado pode melhorar a qualidade das águas para o reuso em aplicações menos restritivas (Hespanhol, 2005, Brito and Tinôco, 2000). O uso de efluentes tratados para irrigação de plantações tem se tornado gradativamente uma prática comum mundialmente (Lubello et al., 2004).

A filtração em meio granular é uma técnica importante de tratamento terciário, pois remove muitos tipos de substâncias presentes no efluente, podendo vir a promover a efetiva desinfecção destas águas, bem como, a aceitação estética destas água para usos benéficos, aliada aos baixos custos operacionais e de capital.

A separação por membranas (ultrafiltração, microfiltração) tem sido muito utilizada para o tratamento de água e tratamento de efluentes, produzindo águas com alto nível de qualidade, que podem ser usadas em diferentes tipos de aplicação (Abdessemed et al., 2000). Porém, a separação com membranas apresenta algumas limitações quanto ao seu uso, sendo a principal delas a carga de sólidos em suspensão presentes na água a ser tratada, exigindo a filtração em meio granular como uma etapa prévia. A coagulação/adsorção/filtração em meio granular pode remover os colóides orgânicos que limitam a utilização deste processo.

A filtração em meio granular é uma prática que vem sendo utilizada há muito tempo no tratamento de águas (Farizoglu et al., 2003), mas sua aplicação no tratamento terciário de efluentes tem sido considerada recentemente. Os critérios usados no projeto e dimensionamento dos filtros para o tratamento de efluentes não podem ser derivados diretamente dos sistemas de tratamento de água potável, por que os filtros em sistemas hidráulicos geralmente operam em taxa constante e com carga de sólidos suspensos relativamente baixa e fixa (Hamoda et al., 2004), ao contrário dos efluentes domésticos tratados.

Os meios granulares mais comuns para a filtração em plantas de tratamento de efluentes são a areia e o carvão antracito e a remoção de sólidos suspensos ocorre devido à retenção física por entre as partículas de areia ou carvão. O tratamento terciário de efluentes domésticos usando areia como meio granular foi recentemente reportada por Hamoda et al. (2004) and Lubello et al. (2004). A remoção de sólidos suspensos, sólidos solúveis voláteis e DQO foi de 70%, 56% e 38%, respectivamente. O processo foi também eficiente na remoção vírus e bactérias patogênicas. Carvão ativado granular (CAG) é um meio mais eficiente, considerando que vários contaminantes dissolvidos no efluente são também removidos por adsorção. Contudo, o custo do CAG para este propósito é muitas vezes proibitivo.

O uso de carvão mineral adsorvente foi reportado recentemente por Moreira et al., 2004a. Este material oferece propriedades especiais, como ponto de carga zero próximo à neutralidade, atividade catalítica para reações de oxidação e superfície rugosa (Moreira et al., 2003), é capaz de remover sólidos suspensos e dissolvidos por filtração adsorptiva. A importância das características físico-químicas e físicas da superfície do meio granular foram também discutidas por Boller e Kavanaugh (1995), Bai e Tien (1999) e Skouras et al (2007), indicando que o meio filtrante não atua somente como barreira física para a retenção dos sólidos, mas outros mecanismos como a coagulação/precipitação e a adsorção ocorrem simultaneamente à filtração.

Devido à importância da filtração em meio granular na melhoria da qualidade de efluentes em plantas de tratamento de águas residuárias, este estudo foi conduzido para avaliar o desempenho da filtração terciária de esgoto sanitário tratado e selecionar o material granular mais apropriado para a composição do leito filtrante.

5.2.2 Material e Métodos

5.2.2.1 Meio Granular de Filtração

O esgoto doméstico tratado (EST) através do processo de lodos ativados foi filtrado em coluna de leito fixo utilizando-se diferentes tamanhos de partícula do meio granular (carvão mineral AdC, areia ou um composto comercial CP).

5.2.2.1.1 Caracterização dos sólidos utilizados como meio filtrante

O carvão mineral AdC e o compósito CP foram fornecidas pela Carbonífera Criciúma SA e são comercializados com as designações Carbotrat AP e Carbotrat Premium. Os materiais foram caracterizados através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDAX, Philips XL-30 Scanning Electronic Microscope), determinação da área superficial BET (Autosorb – 1C, Quantachrome) e composição química.

A Figura 5.2.1 mostra as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura dos sólidos AdC e CP. Observa-se a formação de agregados de óxidos de ferro aparentemente amorfos, depositados nas partículas do CP.

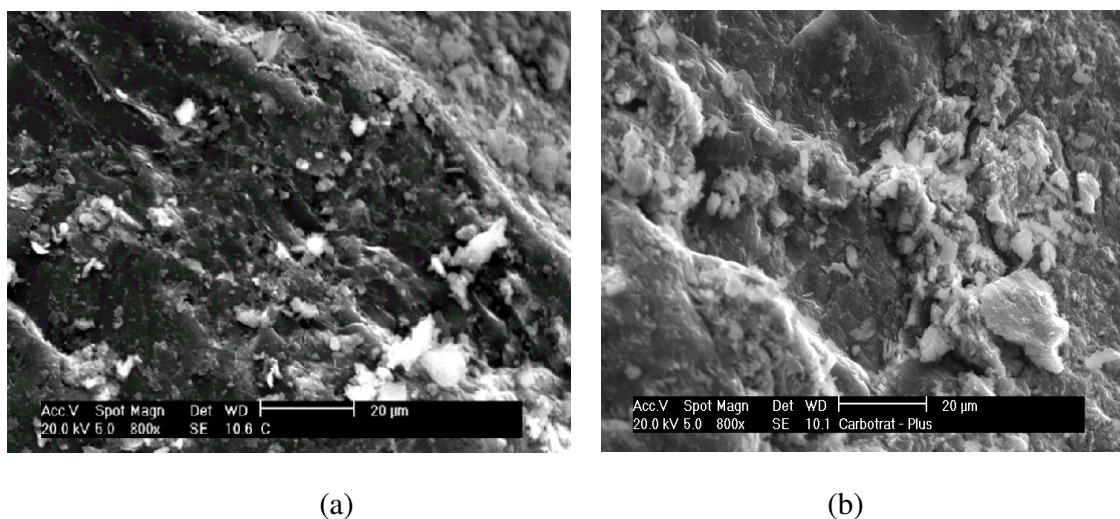


Figura 5.2.1: Microscopia de varredura eletrônica (SEM), ampliação de 800 vezes do AdC (a), CP (b).

A Figura 5.2.2 mostra a imagem obtida através da Microscopia Óptica, realizada no Laboratório de Materiais da UFSC, onde pode se observar o acúmulo ou recobrimento de óxido de ferro sobre a superfície irregular no sólido CP.

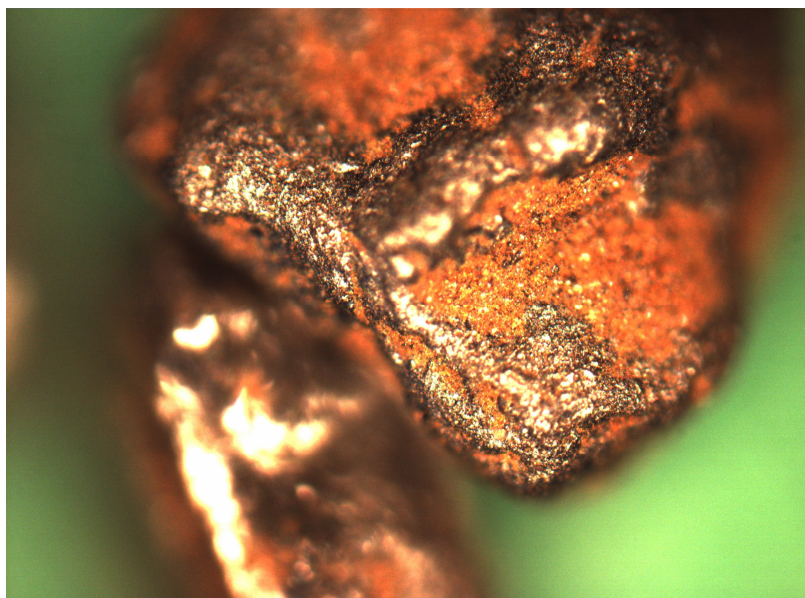


Figura 5.2.2: Microscopia Óptica do CP (ampliação 100 vezes)

A Tabela 5.2.1, apresenta a análise química e a caracterização textural dos sólidos AdC e CP.

Tabela 5.2.1: Análise química e a caracterização textural do AdC e do CP

	AdC	CP
Ponto de carga zero	6,7	8,4
Área BET (m ² g ⁻¹)	5	3,8
Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	1,42x10 ⁻³	2,54x10 ⁻³
Análise Elementar % em massa na partícula		
C	74,70	31,25
Mg	-	-
O	16,56	17,89
Na	-	4,81
Al	3,20	8,25
Si	4,17	7,41
S	-	4,89
Cl	-	1,53
K	0,56	0,93
Ca	-	1,44
Fe	0,48	21,04
Ti	0,33	0,54

5.2.2.2 Sistema Experimental

Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro (diâmetro= 3,8 cm, altura do leito= 20 cm e volume do leito= 226,82 cm³), testando diferentes meios granulares (Tabela 5.2.2), sendo o líquido percolado em escoamento ascendente (FDA) ou descendente (FDD), com tempo de residência total de 4 minutos em todos os experimentos, com exceção do experimento com o sólido CP onde se utilizou 10 minutos de tempo de residência. Nos experimentos com o catalisador CP foi adotado um tempo de residência maior, devido ao fato de que paralelo foram realizados experimentos cinéticos em batelada que demonstraram que a inativação de coliformes totais utilizando o catalisador e o H₂O₂ ocorre de forma mais lenta havendo assim a necessidade de maior tempo de contato.

A Figura 5.2.3 mostra esquematicamente o sistema experimental. Esferas de vidro (Diâmetro = 3mm) foram colocadas na parte inferior da coluna, como suporte ao meio granular. Após efetuada a lavagem do material granular, passava-se durante 60 minutos água destilada através da coluna, para homogeneizar o meio. A Tabela 5.2.2 mostra o detalhamento da constituição dos meios granulares e condições operacionais utilizados neste trabalho.

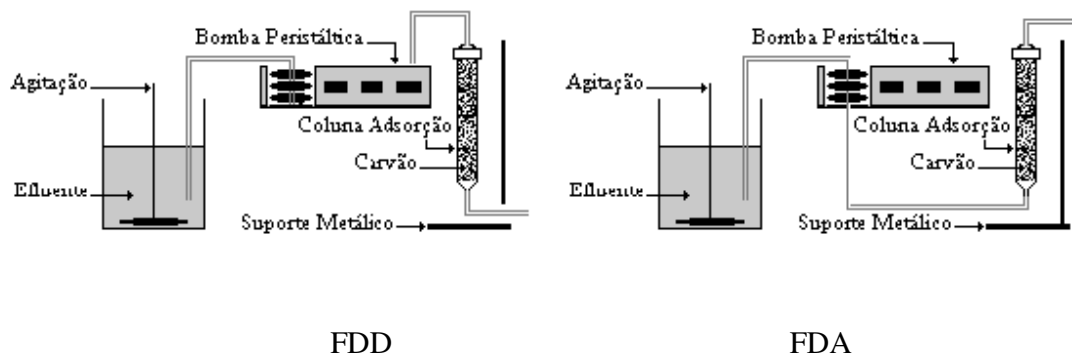


Figura 5.2.3: Representação esquemática do sistema experimental (FDD – filtração em escoamento descendente; FDA – filtração em escoamento ascendente).

Tabela 5.2.2: Detalhamento dos meios granulares e das condições operacionais

Meio Granular	Escoamento	Tamanho de partícula (mm)	Porosidade do leito	Massa (g)	Altura de cada fração (cm)	Vazão (mL/min)
AdC	FDA	0,25<d0<0,71	0,356	32,75	3	25,54
		0,42<d1<1,00	0,400	130,1	14	
		1,68<d3<2,38	0,370	29,99	3	
Areia	FDA	0,25<d0<0,71	0,320	50,10	3	24,43
		0,42<d1<1,00	0,404	90,40	7	
		0,50<d2<1,68	0,332	110,9	7	
Areia/AdC	FDD	1,68<d3<2,38	0,380	49,80	3	26,13
		d1 areia	0,404	160,76	12	
		d2 AdC	0,364	70,25	8	
AdC	FDD	0,50<d2<1,68	0,364	176,82	20	24,76
AdC	FDD	0,42<d1<1,00	0,400	175,00	20	27,22
Areia	FDD	0,42<d1<1,00	0,404	272,32	20	27,49
Areia	FDD	0,50<d2<1,68	0,332	316,21	20	22,59
CP	FDD	0,73-0,81	0,459	193,1	20	10,4

O efluente utilizado nos experimentos foi esgoto doméstico tratado (EST) através de lodos ativados foi coletado na Estação de Tratamento de Esgotos Insular, da Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN. A Tabela 5.2.3, apresenta as características médias do efluente utilizado nos experimentos, sendo que a caracterização do mesmo foi realizada segundo o Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 5.2.3: Características do esgoto sanitário tratado (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 – 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 – 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 – 655
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)*	5-10
DQO (mg de O ₂ /L)	20 – 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 – 265
Turbidez (FTU)	5 – 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10⁴ - 10⁵
Condutividade (µS)	700 – 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

Após a passagem do efluente pela coluna foram retiradas amostras do efluente tratado (ESTF) em períodos regulares de tempos e subsequentemente era realizada a sua caracterização.

5.2.3 Resultados

5.2.3.1 Seleção do Material Granular

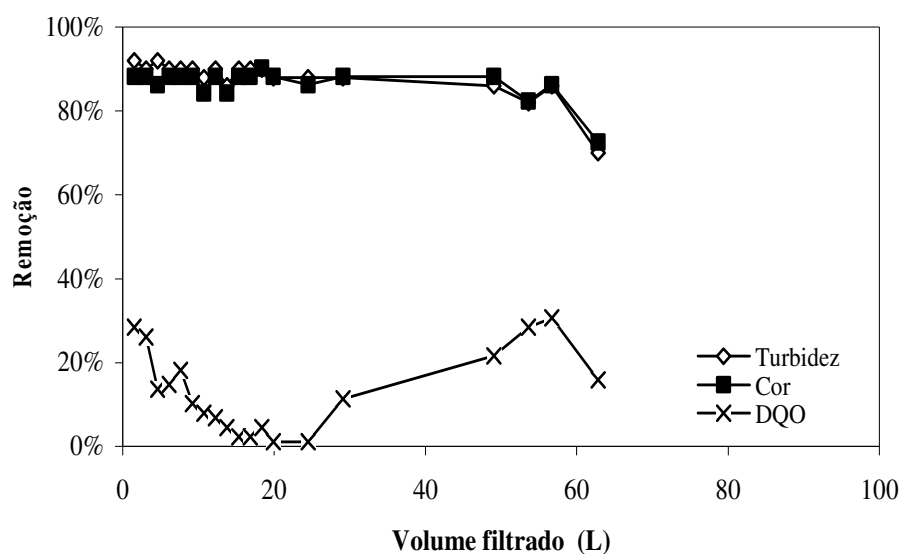
5.2.3.1.1 Filtração Adsorativa Ascendente

Na filtração adsorativa ascendente, o escoamento de líquido passa por diferentes porosidades de leito (Tabela 5.2.2). Sendo assim, a retenção dos sólidos suspensos ocorre através do leito inteiro (Wiecheteck et al., 2004). A remoção de DQO, turbidez, e cor nos experimentos utilizando AdC e areia são apresentadas na Figura 5.2.4.

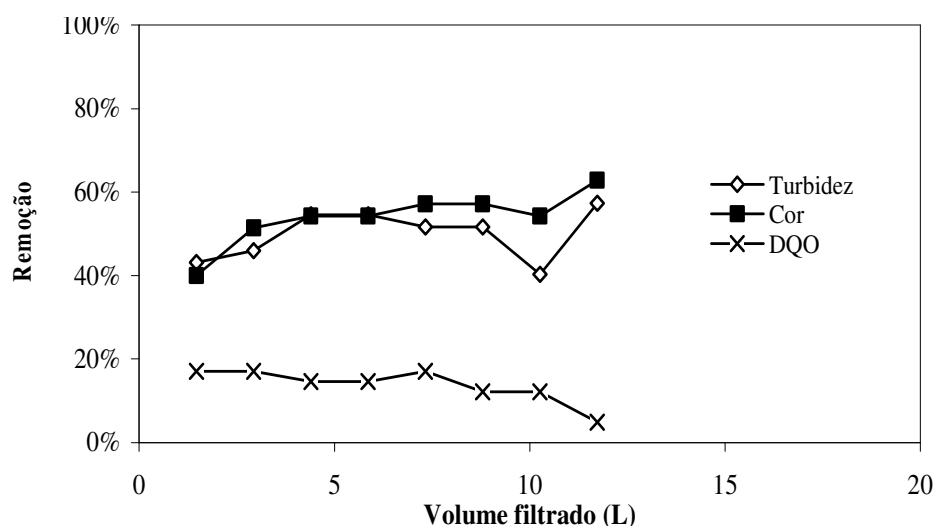
A filtração utilizando AdC resultou em uma elevada remoção de cor e turbidez se comparado aos resultados obtidos através da filtração com leito granular de areia, sendo este resultado devido à maior irregularidade da superfície do AdC, em comparação aos grânulos da areia.

A remoção da turbidez, cor e DQO foram menores quando se utilizou a areia como meio granular, se comparado aos resultados com AdC, apesar da porosidade de ambos os leitos ser similar (porosidade do leito de AdC = 39%; porosidade leito de areia = 36%), uma vez que a superfície lisa da areia não permite altos níveis de eficiência na remoção de sólidos suspensos. Além disso, a areia não apresenta nenhuma capacidade adsorativa.

Uma remoção de DQO expressiva foi também alcançada utilizando o meio granular AdC devido ao efeito de adsorção dos compostos dissolvidos. A quantidade de compostos dissolvidos removidos pela adsorção diminui inicialmente devido à saturação de sólidos no leito, e subsequente aumento. Em alguns ensaios foi também medida a perda de carga, e observou-se que com a saturação do leito com o meio granular AdC, a perda carga aumenta em consequência da retenção dos sólidos suspensos, o que causa uma diminuição na porosidade da leito (Farizoglu et al., 2003; Wiecheteck et al., 2004).



(a)



(b)

Figura 5.2.4: Remoção de DQO, turbidez e cor usando AdC (a) e areia (b) em fluxo ascendente.

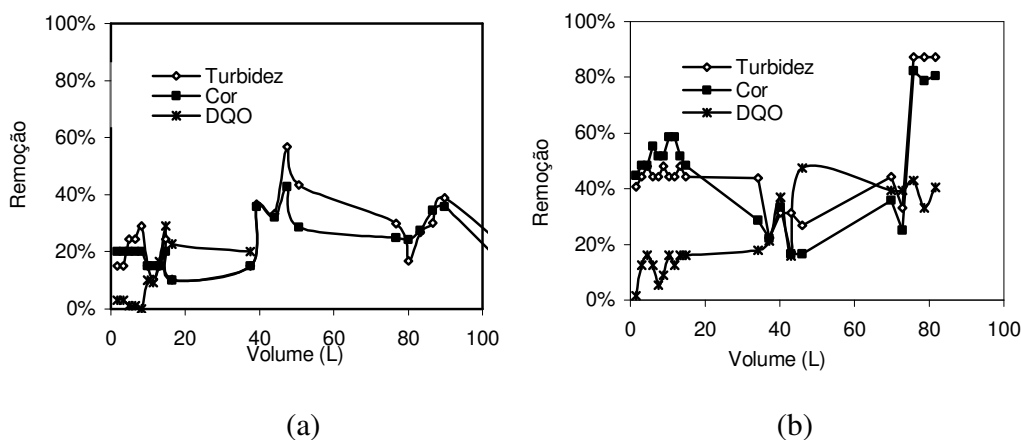
Skouras et al (2007) descreve que a operação do filtro acontece de forma transiente, comportamento este causado pela deposição de partículas na superfície dos grãos que compõe o leito, isto altera a geometria do espaço nos poros e assim gradualmente reduz a permeabilidade do filtro. Este problema se torna mais complexo em estágios avançados de filtração nos quais o aumento destas tensões locais causadas pelos depósitos

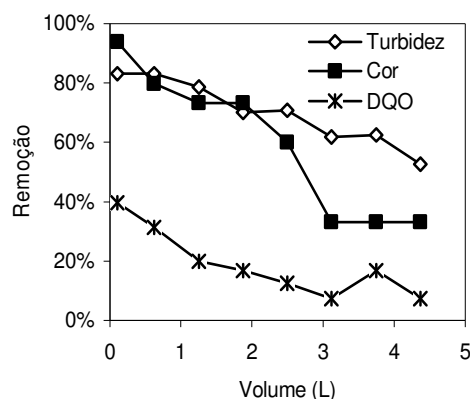
ou agrupamentos de material particulado causam a separação do leito alterando o escoamento principal. O sistema de escoamento ascendente também apresentou alguns problemas operacionais, como a dificuldade em manter a vazão constante durante o processo, bem como o deslocamento do leito devido a formação de bolhas no leito durante a operação.

5.2.3.1.2 Filtração Adsortiva Descendente

A eficiência do processo de filtração descendente depende de uma série de fatores, como o tamanho de partícula, coeficiente de uniformidade, esfericidade das partículas. O tamanho das partículas e a distribuição do tamanho são importantes parâmetros em processos de separação sólido-líquido, especialmente em filtração com leito granular (Spruce 2004; Aim et al., 1997; Boller e Kavanaugh, 1995).

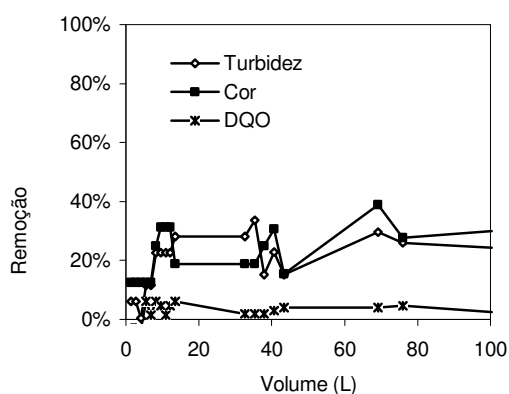
A eficiência na remoção de turbidez, cor e DQO usando AdC, areia ou CP com diferentes tamanhos de partícula são mostrados nas Figuras 5.2.5 e 5.2.6.



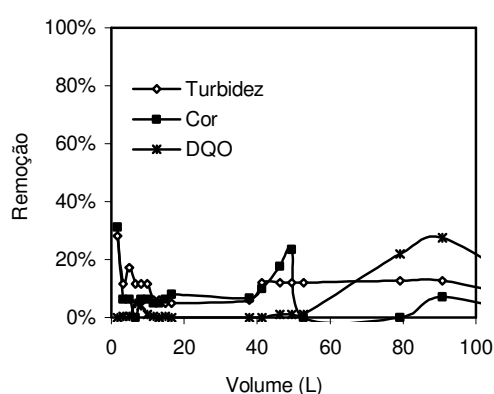


(c)

Figura 5.2.5: Remoção de DQO, turbidez e cor usando AdC em fluxo descendente de filtração: (a) $0,50 < d_2 < 1,68$ mm, porosidade do leito 0,364; (b) $0,42 < d_1 < 1,00$ mm, porosidade do leito 0,400, (c) CP com 0,81mm e porosidade do leito de 0,457.



(a)



(b)

Figura 5.2.6: Remoção de DQO, turbidez e cor usando areia em fluxo descendente de filtração: (a) $0,50 < d_2 < 1,68$ mm, porosidade do leito 0,332; (b) $0,42 < d_1 < 1,00$ mm, porosidade do leito 0,404.

A remoção de cor e turbidez nos experimentos com AdC aumenta com o decréscimo da porosidade do leito durante a operação, sendo que a eficiência na remoção de DQO, cor e turbidez obtidas no sistema em estudo, encontra-se dentro dos valores

relatados na literatura para filtração em meio granular (Hamoda et al., 2004; Metcalf and Eddy, 1991).

Os resultados usando o filtro com meio granular AdC apresentaram uma elevada remoção de cor, turbidez e DQO, quando comparados aos obtidos com a areia, porque a rugosidade das partículas do carvão aumentam a retenção dos sólidos entre as mesmas. No entanto, estes resultados foram muito superiores quando da utilização de CP como meio granular de filtração, o que sugere um mecanismo adicional de adsorção na superfície do catalisador, resultando em um melhor desempenho na remoção da matéria orgânica presente no efluente (Figura 5.2.5 (c)).

Durante o processo de filtração, a perda de carga aumentou devido a retenção de sólidos insolúveis e coloidais (Boller e Kavanaugh ,1995), e possivelmente também em função do crescimento microbiano no filtro. Contudo, a presença microbiana (biofilmes), pode ser removida do filtro através da retrolavagem (Hamoda et al., 2004).

Embora a remoção da cor e da turbidez tenha sido expressiva, uma remoção de DQO pequena foi medida em especial na filtração com areia (Figura 5.2.6). É importante considerar que a DQO da entrada do efluente na coluna encontra-se na faixa de 20 - 110mg/L (Tabela 5.2.3) e uma capacidade insignificante de adsorção já era esperada para areia.

O sólido AdC, apresentou uma baixa capacidade de adsorção na remoção de DQO, mas a remoção de sólidos suspensos e de cor pode ser considerada suficiente para o uso do processo no tratamento terciário de esgoto doméstico.

A composição e características do sólido CP sugerem a possibilidade de sua aplicação num processo simultâneo, onde possa exercer as funções de leito granular (para remoção de sólidos suspensos), como adsorvente na remoção sólidos dissolvidos e DQO e como catalisador de oxidação, se um agente oxidante apropriado for utilizado.

5.2.4 Conclusões

A filtração utilizando meios granulares se mostrou um processo eficiente quando se busca a obtenção de efluentes com nível de qualidade necessário para o reuso. Os resultados experimentais mostraram melhorias expressivas nos parâmetros de qualidade

analisados (cor, turbidez e DQO), principalmente quando da utilização do carvão mineral AdC e o carvão recoberto com óxido de ferro CP. A filtração em escoamento ascendente apresentou melhores resultados que a filtração em escoamento descendente, possivelmente devido ao fato de que a remoção de sólidos suspensos se dá ao longo de todo o leito de carvão. Contudo devido às dificuldades operacionais observadas durante os experimentos em escoamento ascendente, foi adotado nos demais experimentos o sistema de escoamento descendente.

O sólido CP foi o material granular que apresentou melhor desempenho na remoção dos contaminantes presentes no esgoto sanitário tratado, devido a sua superfície irregular e a presença do óxido de ferro que forneceu a este sólido um efeito adicional de adsorção superficial, resultando em um melhor desempenho na remoção da matéria orgânica presente na água a ser tratada.

5.2.5 Referências Bibliográficas

ABDESSEMED, D.; NEZZAL, G.; BEN AIM, R., (2000). Coagulation-adsorption-ultrafiltration for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, v. 131, p. 307-314.

AIM, R.B.; VIGNESWARAN, S.; PRASANTHI, H.; JEGATHEESAN, V., (1997). Influence of particle size and size distribution in granular bed filtration and dynamic filtration. *Water Science and Technology*, v.36, p. 207-215.

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

BAI, R.; TIEN, C., (1999). Particle deposition under unfavorable surface interactions. *J. of Colloid and Int. Science*, v. 218, p. 488-499.

BRITO, L. P.; TINÔCO, J. D., (2000). Reutilização de águas residuárias tratadas em limpeza viária na cidade de Natal – RN. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre – RS.

BOLLER, M. A.; KAVANAUGH, M. C., (1995). Particle characteristics and headloss increase in granular media filtration. *Water Res.*, v. 29, p. 1139-1149.

FARIZOGLU, B.; NUHOGLU, A.; YILDIZ, E.; KESKINLER, B., (2003). The performance of pumice as a filter bed material under rapid filtration conditions. *Filtration & Separation*, v. 40, issue 3, p. 41-47.

HAMODA, M. F.; AL-GHUSAIN, I.; AL-MUTAIRI, N. Z., (2004). Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse. *Desalination*, v. 164, p. 203-211.

HESPAÑHOL, I. Potencial de reuso de água no Brasil – agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos. Acesso pela internet em 2005
www.aguabolivia.org/situacionaguaX/IIIEncAguas/contenido/trabajosverde/TC-158.htm.

LUBELLO, C.; GORI, R.; NICESE, F. P.; FERRINI, F., (2004). Municipal-treated wastewater reuse for plant nurseries irrigation. *Water Res.*, v. 38, p. 2939-2947.

METCALF AND EDDY., (1991) Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse, 3rd Edition, McGraw Hill, New York.

MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H.J.; MADEIRA, V. S.; HUMERES, E., (2004a). Removal of iron from water using adsorbent carbon. *Separation Science and Technology*, v.39, p.267-281.

MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; MADEIRA, V. S., (2003). Método para o tratamento de águas ferruginosa e/ou manganosa. Patente INPI, Brazil, PI0304474-2.

SKOURAS, E. D.; BURGANOS, V. N.; PARASKEVA, C. A.; PAYATAKES, A. C., (2007). Simulation of the dynamic behavior of horizontal granular filters. *Separation Purification Techno.*, v. 56, p. 325-339.

SPRUCE, F., (2004). Deep bed filtration attains new levels of performance. *Filtration + Separation*, p. 28-30.

WIECHETECK, G. K.; BENINI, B. D. S.; BERNARDO, L. D., (2004). Removal of humic substances using double filtration using coarse sand or gravel upflow filter. *Eng. Sanitária e Ambiental*, v.9, n° 2, p.156-164.

5.3 Avaliação da perda de carga durante o tratamento terciário de esgoto sanitário tratado para reuso de água através da filtração adsortiva em leito de carvão granular

Resumo

A reutilização de águas servidas como as de esgoto sanitário tratado com fins de reuso, tem surgido como uma alternativa para minimizar os problemas relacionados a escassez deste recurso. Desta forma, o uso de tecnologias que facilitem a remoção de turbidez e cor remanescentes do processo secundário de tratamento de lodos ativados como a filtração em leito granular, surge como uma técnica relativamente simples e de baixo custo. Este trabalho objetiva avaliar o processo de filtração em leito granular, empregando carvão mineral AdC e areia, avaliando-se a remoção de turbidez, cor e o aumento da perda de carga devido à deposição de sólidos no leito e estabelecer modelos teóricos para determinação do aumento da perda de carga durante a filtração. Diferentes tamanhos de partícula de carvão foram utilizados como meio filtrante, na faixa de 0,25 a 2,38 mm, além da realização de testes de filtração adsortiva em leitos mistos de carvão e areia. Os modelos de Carman Kozeny e Boller e Kavanaugh foram utilizados para simular o aumento da perda de carga associada ao acúmulo de material particulado no leito fixo. O modelo de Carman Kozeny foi modificado para prever o aumento da perda de carga que ocorre devido à retenção de sólidos no leito, reduzindo sua porosidade durante a filtração adsortiva. Foi também utilizado o modelo de Boller e Kavanaugh, que relaciona o aumento da perda de carga devido à passagem de um determinado volume de sólidos entre as partículas que compõe o leito filtrante. Os resultados mostraram que a composição do leito filtrante é um fator determinante para o ajuste do modelo matemático, bem como a uniformidade do mesmo. A previsão do aumento da perda de carga através do modelo de Carman-Kozeny modificado mostrou boa concordância com os dados experimentais, assim como o modelo de Boller e Kavanaugh, na filtração adsortiva utilizando partículas de tamanho uniforme de carvão, mas falha na descrição do fenômeno quando o leito é composto de duas ou mais camadas de partículas de tamanhos diferentes.

Palavras-chave: perda de carga, meio granular, permeabilidade, leito fixo.

5.3.1 Introdução

O processo de filtração em leito granular é conhecidamente um dos métodos mais utilizados de tratamento terciário para a separação de sólidos e líquidos, e os filtros granulares vêm assumindo um lugar de destaque dentre os diversos tipos de tratamentos para águas residuárias, devido aos custos relativamente baixos e a possibilidade de se obter um filtrado com nível de qualidade elevado.

Os filtros granulares têm se mostrado suficientemente capazes e eficientes na remoção de vários tipos de particulados presentes em águas contaminadas, removendo desde partículas de origem microbiana com baixa densidade, até partículas inorgânicas com alta densidade como metais. Partículas com tamanho sub-coloidal podem ser facilmente capturadas pelos meios granulares, contanto que as condições químicas superficiais do material granular sejam adequadas à retenção destes particulados na superfície do meio (Boller e Kavanaugh 1995).

A aplicação de filtração em leito fixo envolve uma diversidade de processos em alguns casos, inclusive os catalíticos. Existem três modos distintos de escoamento para a operação de um filtro, estes estão relacionados ao escoamento macroscópico ou seja a direção da suspensão, são comumente usados em filtração granular, o escoamento ascendente, descendente e horizontal (Skouras et al 2007).

Apesar de se apresentar como um método simples e prático para o tratamento de águas contaminadas, a filtração apresenta algumas limitações, sendo a principal relacionada à capacidade de retenção de sólidos nos poros oferecidos pelo leito granular, o que acarretaria em um aumento na perda de carga no leito, reduzindo a eficiência do processo e dificultando a sua operação. Entretanto, este problema pode ser solucionado através de processos de retrolavagem (Hemmings e Fitzpatrick, 1997).

O processo de filtração com meio granular tem sido foco de muito estudo nos últimos anos. Apesar disto, ainda não se têm modelos analíticos que permitam otimizações não empíricas dos parâmetros do processo. Isto é devido em parte ao baixo custo do processo se comparado a métodos alternativos que podem alcançar níveis de qualidade equivalente para as águas tratadas, tais como filtração com membranas e em parte devido à extrema complexidade química e física dos sub-processos que controlam a deposição de

partículas. A eficácia de um filtro depende de uma série de parâmetros físicos (tamanho e forma do meio granular, profundidade dos poros, velocidade superficial do líquido, porosidade do leito limpo). No entanto, as características físicas das partículas presentes em suspensão na água a ser tratada (tamanho das partículas, distribuição dos tamanhos, concentração, forma e densidade) também são de suma importância, quando se busca prever o processo (Boller e Kavanaugh 1995).

Outro fator determinante quando se busca êxito em um processo de filtração, é o conhecimento das características químicas superficiais do meio granular e das partículas que serão retidas neste meio, bem como da água a ser tratada (pH, resistência iônica, concentração e íons específicos) ou seja as propriedades superficiais das partículas do meio e do particulado (Bai e Tien, 1999, Boller e Kavanaugh 1995). Como descrito anteriormente, as condições superficiais do meio granular e das partículas a serem removidas são de suma importância, visto que condições superficiais desfavoráveis, podem dificultar a eficácia do processo. Na filtração as forças de interação superficiais entre os grãos que compõe o meio filtrante e as partículas a serem removidas incluem as força de dupla camada e as forças de Van der Waals, neste caso então as forças combinadas são repulsivas, desfavoráveis, assim a deposição das partículas pode ser retardada. A exata predição deste efeito de interações desfavoráveis é então importante não somente para o projeto e operação do sistema de filtração, mas também para a formulação e estabelecimento de diretrizes que utilizem o tratamento de filtração para suspensões com menor concentração de partículas (Bai e Tien, 1999).

A deposição de partículas no leito de um filtro com meio granular é por natureza um processo instável e a extensão destes depósitos tem um papel determinante na performance do filtro. Em filtração com meios porosos, a remoção das partículas é efetivada pela passagem da suspensão a ser tratada através do meio filtrante composto pelo material granular. Com a deposição das partículas tomando lugares dentro do meio filtrante, a estrutura do meio e as condições superficiais sofrem contínuas mudanças. Estas mudanças afetam a filtração ou taxa de deposição. Como resultado disto, naturalmente se tem um processo de filtração em leito fixo instável, assim a concentração do efluente ou a qualidade do filtrado em geral irá variar com o tempo (Bai e Tien, 2000).

O comportamento que se tem quando se utiliza o processo de filtração em leito fixo, mostra que a concentração de contaminantes removidas pelo filtro pode diminuir ou aumentar com o tempo, ou ainda primeiro diminuir e então aumentar. A melhoria na qualidade do filtrado (decréscimo na concentração de contaminantes) é comumente atribuída a contribuições das partículas depositadas que agem como coletores adicionais; Este fenômeno ocorre comumente em filtrações aerossóis e durante períodos longos de filtração de águas. Em filtrações de água, se a natureza das interações superficiais partícula – partícula forem mais desfavoráveis do que partícula - grãos do filtro, a deposição das partículas pode conduzir ao decréscimo da taxa de filtração, devido ao acúmulo de depósitos no leito. A combinação destes dois efeitos pode resultar em um terceiro tipo de comportamento, que é a melhoria na qualidade do filtrado seguida de sua deterioração (Bai and Tien, 2000).

Dentre os tantos fatores que podem afetar um processo de filtração deve-se considerar também o efeito causado pelas partículas depositadas no leito e pelo tamanho das partículas que compõem este leito. Bai e Tien (1997) demonstraram que a perda de carga em um processo de filtração com taxa de filtração constante aumenta continuamente, confirmando assim a dependência desta, com as partículas retidas no leito e do tamanho destas partículas, bem como, do tamanho dos grãos que formam o meio granular e do gradiente de perda de carga (grau de entupimento do filtro).

Como descrito acima, diversos fatores podem afetar diretamente ou indiretamente a eficiência do processo de filtração em meio granular. Desta forma o presente trabalho busca avaliar o efeito causado pelo acúmulo de sólidos na perda carga no processo de filtração de esgoto sanitário tratado, utilizando o carvão AdC, areia e o carvão recoberto com óxido de ferro CP.

5.3.1.1 Modelagem Matemática

A remoção de partículas sólidas remanescentes do processo de lodos ativados no tratamento de esgoto sanitário foi o principal foco de estudo. Entretanto, o acúmulo de sólidos no leito filtrante conhecidamente causa alterações na perda de carga do leito aumentando a pressão interna no filtro e podendo causar modificações na velocidade de

escoamento. Os modelos matemáticos para predizer o comportamento da perda de carga no leito de AdC, areia ou CP utilizados neste trabalho foram baseados nos modelos de Carman Kozeny ou Boller e Kavanaugh (1995), que foram modificados para incluir o acúmulo de sólidos por entre as partículas durante a filtração.

Predição da Perda de Carga através do modelo de Carman Kozeny Modificado

A equação de Carman Kozeny foi modificada neste trabalho para predizer o aumento da perda de carga que ocorre devido à retenção de sólidos no leito (Equação 5.3.1), reduzindo sua porosidade durante a filtração adsorbtiva.

$$\frac{\Delta H}{L} = K_c \cdot \frac{(v \cdot \mu \cdot (1 - \varepsilon)^2)}{(\rho_L \cdot g \cdot \varepsilon^3 \cdot \phi \cdot d_p^2)} \quad (5.3.1)$$

Onde:

$\Delta H/L$ = perda de carga

K_c = constante de Carman Kozeny

ε = porosidade do leito

μ = viscosidade do líquido (g/cm.s)

v = velocidade intersticial (cm/s)

g = força gravitacional (cm/s²)

Φ = esfericidade da partícula

d_p = diâmetro da partícula (cm)

ρ_L = densidade do líquido (g/cm³)

Skouras et al (2007) descreve que a operação do filtro acontece de forma transiente, comportamento este causado pela deposição de partículas na superfície dos grãos que compõem o leito. Isto altera geometricamente o espaço nos poros e assim gradualmente reduz a permeabilidade do filtro. Este problema se torna mais complexo em estágios avançados de filtração nos quais o aumento destas tensões locais causadas pelos depósitos

ou agrupamentos de material particulado causa a separação do leito alterando o escoamento principal, formando canais preferenciais de escoamento.

Estes agrupamentos causam o entupimento dos poros adjacentes reduzindo assim o fluxo, o resultado destas mudanças altera significativamente a eficiência da filtração e a permeabilidade no filtro. Um grande número de modelos teóricos que expliquem a dinâmica do comportamento da deposição das partículas e do crescimento gradual dos aglomerados dentro do espaço dos poros no meio granular tem sido proposto (Boller e Kavanaugh (1995); Stevenson (1997); Bai and Tien (1997)). A descrição de fenomenológica do fluxo descendente e ascendente de filtração usa uma única coordenada de espaço, a profundidade do filtro.

Para prever o comportamento transiente da deposição das partículas no meio granular é necessário estabelecer a relação entre o coeficiente de filtração e a extensão da deposição, que é obtida através dos dados experimentais (Bai and Tien, 2000). Neste trabalho é proposta a aproximação de que o acúmulo de sólidos no leito ocorre de forma uniforme em todo o leito.

Predição da Perda de Carga através do modelo de Carman Kozeny Modificado e Boller e Kavanaugh

O modelo proposto por Boller e Kavanaugh (Equação 5.3.2) relaciona o aumento da perda de carga devido à passagem de um determinado volume de sólidos entre as partículas que compõe o leito filtrante, de acordo com a Equação 5.3.2.

$$\frac{I}{I_0} = \left(1 + 35 \cdot \left(\frac{\sigma_v}{\epsilon_0} \right) \right)^{1.5} \times \left(1 - \left(\frac{\sigma_v}{\epsilon_0} \right) \right)^{-1} \quad (5.3.2)$$

Onde:

σ_v = volume de sólido depositado

ϵ_0 = porosidade do leito inicial

I_0 = perda de carga no tempo zero

5.3.2 Material e Métodos

5.3.2.1 Meio Granular de Filtração

O esgoto doméstico tratado (EST) através do processo de lodos ativados foi filtrado em coluna de leito fixo utilizando-se diferentes tamanhos de partícula para os componentes do leito filtrante. Utilizou-se como meio granular areia, o carvão mineral AdC (Carbotrat AP®) e o compósito CP (Carbotrat Premium®) sendo esses últimos fornecidos pela Carbonífera Criciúma S.A. (Brasil).

5.3.2.2 Sistema Experimental

Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro (diâmetro= 3,8 cm, altura do leito= 20 cm e volume do leito= 226,82 cm³), testando diferentes meios granulares (Tabela 5.3.1), em escoamento ascendente (FDA) ou descendente (FDD), com tempo de residência total de 4 minutos em todos os experimentos, com exceção do meio granular CP onde se utilizou 10 minutos de tempo de residência.

A Figura 5.3.1 representa esquematicamente o sistema experimental. Esferas de vidro (Diâmetro = 3mm) foram colocadas na parte inferior da coluna, como suporte. Após efetuada a lavagem do material granular, passava-se durante 60 minutos água destilada através da coluna, para homogeneização física do meio granular.

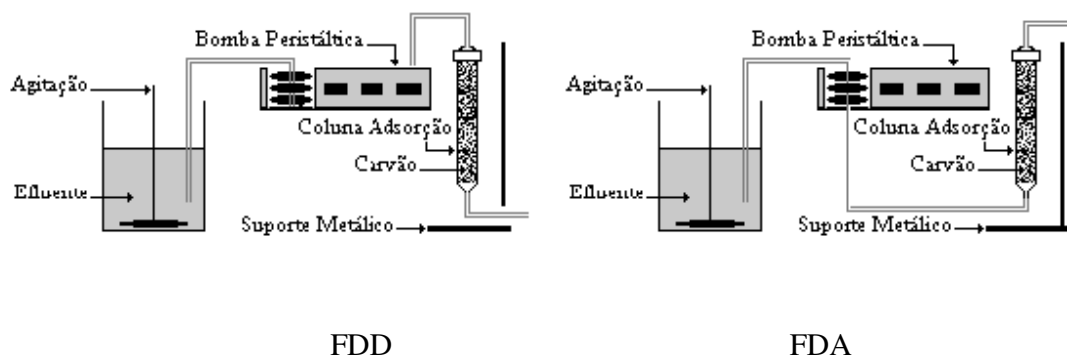


Figura 5.3.1: Representação esquemática do sistema experimental - (FDD – filtração em fluxo descendente; FDA – filtração em fluxo ascendente).

Tabela 5.3.1: Características da coluna de filtração e condições experimentais

Meio Granular	Escoamento	Tamanho de partícula (mm)	Porosidade do leito	Massa (g)	Altura de cada fração (cm)	Vazão (mL/min)
AdC	FDA	0,25<d0<0,71	0,356	32,75	3	25,54
		0,42<d1<1,00	0,400	130,1	14	
		1,68<d3<2,38	0,370	29,99	3	
Areia	FDA	0,25<d0<0,71	0,320	50,10	3	24,43
		0,42<d1<1,00	0,404	90,40	7	
		0,50<d2<1,68	0,332	110,9	7	
		1,68<d3<2,38	0,380	49,80	3	
Areia/AdC	FDD	d1 areia	0,404	160,76	12	26,13
		d2 AdC	0,364	70,25	8	
AdC	FDD	0,50<d2<1,68	0,364	176,82	20	24,76
AdC	FDD	0,42<d1<1,00	0,400	175,00	20	27,22
Areia	FDD	0,42<d1<1,00	0,404	272,32	20	27,49
Areia	FDD	0,50<d2<1,68	0,332	316,21	20	22,59
CP	FDD	0,73-0,81	0,459	193,1	20	10,4

O efluente utilizado nos experimentos foi esgoto doméstico tratado através do processo de lodos ativados (EST), e coletado na Estação de Tratamento de Efluentes Insular na Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN. A Tabela 5.3.2 apresenta as características médias do esgoto sanitário tratado (EST), sendo que sua caracterização foi realizada segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 5.3.2: Características do efluente (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 – 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 – 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 – 655
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)*	5-10
DQO (mg de O ₂ /L)	20 – 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 – 265
Turbidez (FTU)	5 – 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10⁴ - 10⁵
Condutividade (µS)	700 – 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

Após a passagem do EST pela coluna, foram retiradas alíquotas do efluente tratado e filtrado (ESTF) em períodos regulares de tempos. No decorrer da filtração foi medida a perda de carga no leito granular devido a deposição de sólidos durante 10 horas de filtração, utilizando um tubo em U contendo tetracloreto de carbono como fluido manométrico. Foi considerado que a densidade média dos sólidos suspensos presentes no EST é igual a 1593 kg/m^3 (Fugate e Chant, 2006).

5.3.3 Resultados

5.3.3.1 Efeito do tamanho de partícula

A Figura 5.3.2 mostra os resultados experimentais e os preditos através dos modelos de Carman Kozeny modificado e Boller & Kavanaugh (1995) obtidos na filtração em fluxo descendente utilizando o carvão AdC com tamanho de partícula de 0,71mm e 1,09mm. Observa-se que o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o de Carman Kozeny modificado, demonstrando que neste caso possivelmente o fator de maior interferência na perda de carga foi o acúmulo de sólidos no leito reduzindo a porosidade e não o volume de sólidos retidos no meio das partículas.

Contudo é difícil afirmar que este comportamento seja similar para todos os tamanhos de partículas, visto que o experimento onde se utilizou um tamanho de partícula de 1,09 mm do carvão mineral AdC (Figura 5.3.2) o comportamento observado não é o mesmo, reafirmando assim o que já foi reportado por Bai e Tien (1997), que o tamanho das partículas que compõe o leito granular é também um fator determinante no comportamento do gradiente de perda de carga.

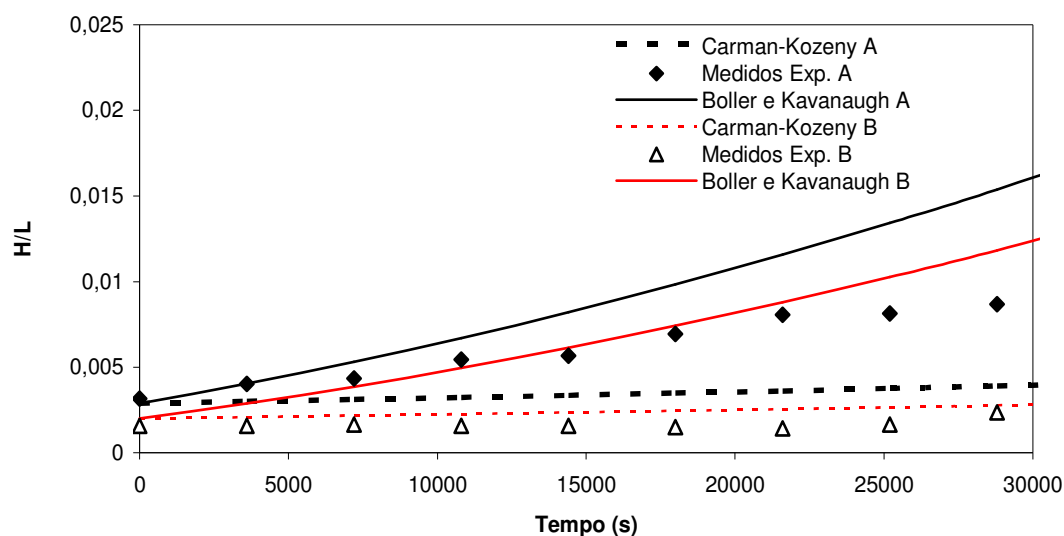
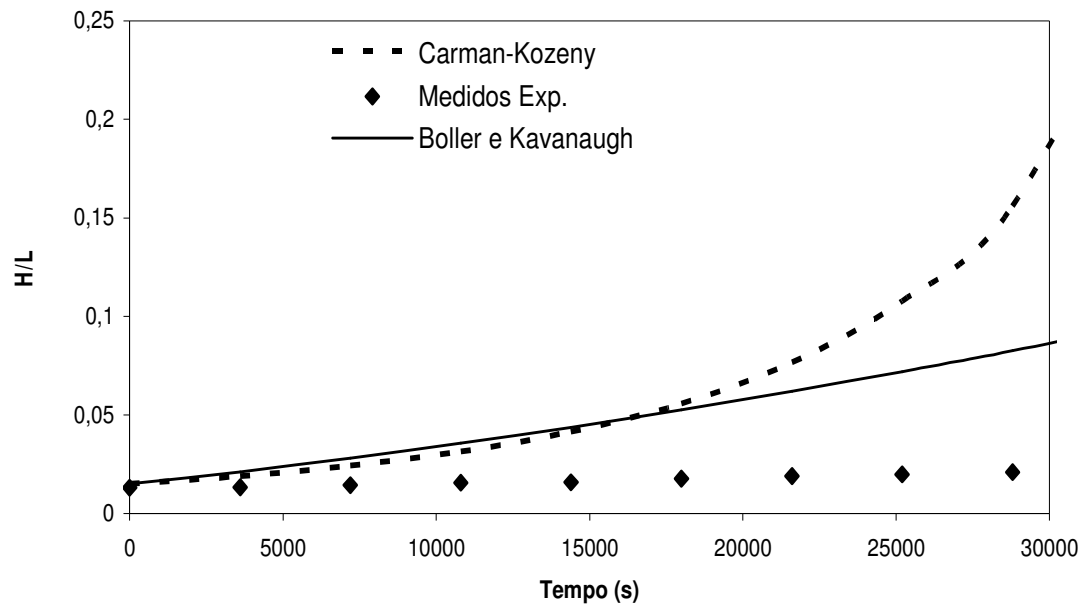


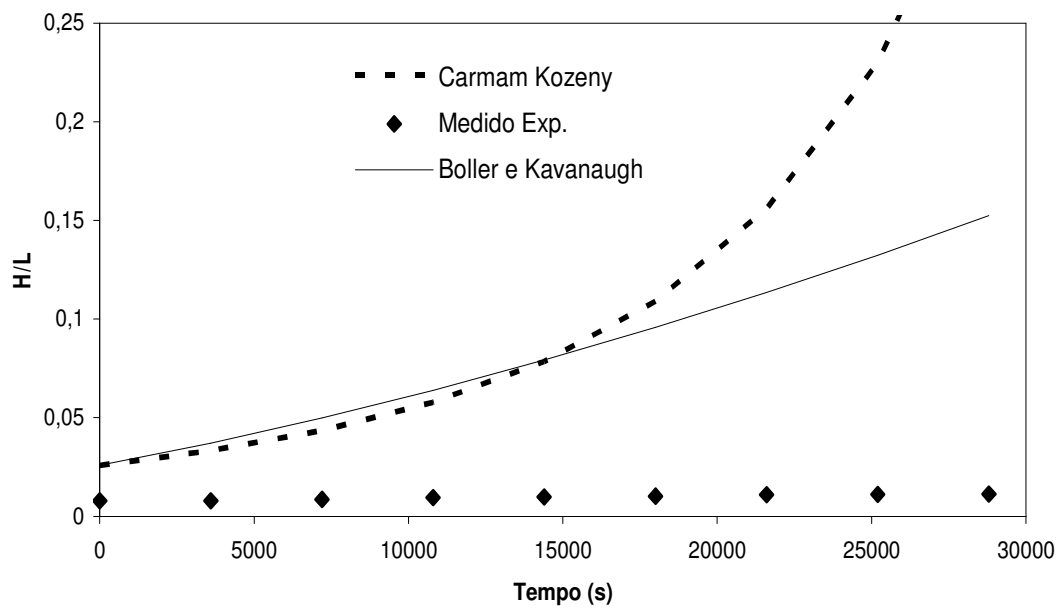
Figura 5.3.2: Perda de carga por unidade de comprimento do leito (H/L) na filtração do EST utilizando AdC como meio granular, em escoamento descendente ($d_2 = 1,09$ curvas A) e ($d_1 = 0,71$ curvas B).

5.3.3.2 Tipo de meio granular

A Figura 5.3.3 apresenta os resultados para a perda de carga em fluxo ascendente utilizando o carvão AdC com o leito composto de diferentes porções de carvão com tamanhos de partícula distintos ($d_0 = 0,48$, $d_1 = 0,71$ e $d_3 = 2,03$ mm), com tempo de residência de 4 minutos. São também mostrados resultados da filtração em areia em camadas de diferentes tamanhos de partícula no leito ($d_0 = 0,48$, $d_1 = 0,71$, $d_2 = 1,09$ e $d_3 = 2,03$ mm), com tempo de residência de 4 minutos.



(a)



(b)

Figura 5.3.3: Perda de carga por unidade de comprimento do leito (H/L) na filtração do EST usando (a) AdC ($d_0=0,48$, $d_1=0,71$ e $d_3=2,03$ mm); e (b) Areia ($d_0=0,48$, $d_1=0,71$ $d_2=1,09$ e $d_3=2,03$ mm), em fluxo ascendente e com tempo de residência de 4 minutos.

Observou-se que um dos fatores determinantes para se predizer o comportamento da perda de carga durante o processo de filtração é a uniformidade do leito, pois tanto na Figura 5.3.3a quanto na 5.3.3b, os modelos estudados não apresentaram um bom ajuste e nestes dois experimentos onde se trabalhou com leitos mistos compostos por camadas com tamanho de partículas diferentes, o que explica a dificuldade no ajuste do modelo.

Os depósitos superficiais das partículas do meio granular é o parâmetro determinante para o comportamento da perda de carga, durante o aumento na deposição de particulados no leito (Boller e Kavanaugh, 1995).

O tamanho das partículas do meio filtrante apresenta um efeito significativo no resultado da densidade dos depósitos e conseqüentemente na perda de carga, sendo que os grãos com maior tamanho apresentam maior tamanho de poros nos quais podem se acumular depósitos de partículas. Nos poros maiores, um aumento no número de partículas que são capturadas leva à formação de depósitos com estruturas mais soltas e a relativos aumentos na perda de carga. Assim, a taxa de aumento da perda de carga é crescente para uma massa constante de sólidos a ser removida, e portanto, é fortemente dependente do tamanho das partículas em suspensão e do tamanho dos grãos que compõem o leito. Meios filtrantes com tamanho de partícula maior apresentam menor perda de carga inicial, mas aparentemente a taxa de aumento da perda de carga é maior, devido às baixas densidades dos depósitos. Meios com tamanho maior apresentam maior espaço nos poros, e assim a captura de particulados será menos eficiente causando maior distribuição de partículas em todo o comprimento do leito filtrante (Boller e Kavanaugh, 1995).

Para os meios filtrantes constituídos por partículas pequenas, a principal causa do rápido aumento na perda de carga é a natureza dos agregados ou o processo de deposição dentro dos poros do meio poroso, e os fenômenos de superfície neste caso, são menos importantes (Boller e Kavanaugh, 1995).

O ajuste dos modelos teóricos aos resultados experimentais obtidos neste trabalho com o uso de AdC ou areia não foi adequado, indicando que a utilização de diferentes porções no leito com diferentes tamanhos de partícula dificulta a predição do modelo, devido às diferentes porosidades em função da profundidade do leito. Os resultados mostraram que a composição do leito filtrante é um fator determinante para o ajuste do modelo matemático, bem como a uniformidade do mesmo.

Quanto maior o tamanho das partícula que compõe o leito maior será o gradiente de perda de carga (Boller e Kavanaugh, 1995; Skouras et al, 2007). Contudo este efeito não pode ser avaliado isoladamente nestes experimentos, visto que o leito era misto composto por camadas com tamanho de partícula diferentes.

A Figura 5.3.4 apresenta os resultados obtidos quando da utilização de um leito misto composto por carvão AdC e areia, está apresentou uma perda de carga baixa no período de tempo avaliado, os modelos estudados não se ajustaram aos dados experimentais, confirmando a importância da uniformidade e do material que compõe o leito.

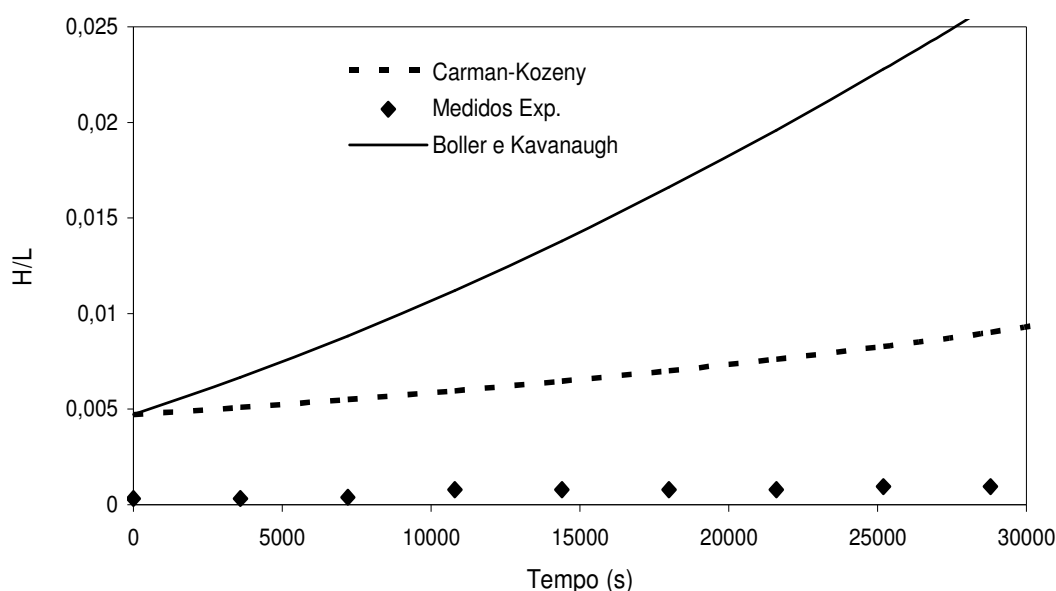


Figura 5.3.4: Perda de carga por unidade de comprimento do leito misto composto de 60% Areia e 40% de AdC em fluxo descendente.

Bai e Tien (1997) avaliaram o efeito do tamanho das partículas depositadas no leito, do tamanho dos grãos que compõem o leito, do gradiente de perda de carga na separação de partículas na filtração em leito fixo, operando em taxa constante de filtração para fazer com que a perda de carga aumentasse continuamente no filtro. Todos os experimentos realizados confirmaram a dependência do gradiente de perda de carga do tamanho das partículas retidas no leito e do tamanho dos grãos do meio granular.

Perda de carga em leito granular de areia

Foram realizados experimentos utilizando areia como material granular constituinte do leito com tamanho de partícula de 0,71mm (Figura 5.3.5). Os resultados mostram que além do tamanho de partícula outro fator que pode alterar o comportamento da perda de carga em uma filtração é o material utilizado para constituir o leito filtrante, visto que diferentemente do AdC, a areia não tem o efeito adsorativo, sendo a remoção dos contaminantes presentes na água a ser tratada ocorre apenas pelo efeito físico oferecido pelo leito granular.

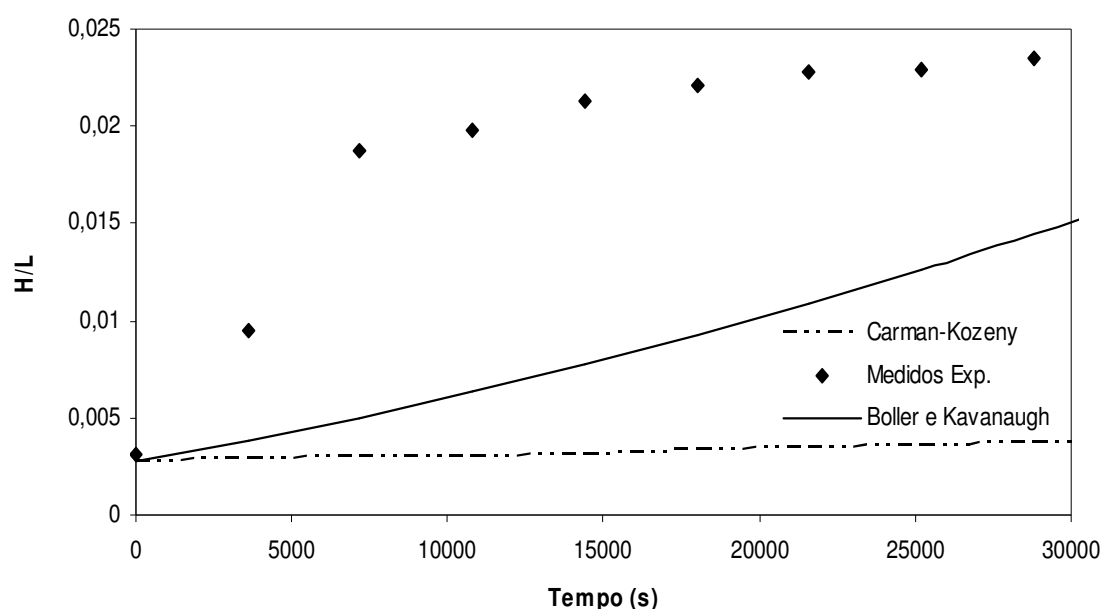


Figura 5.3.5: Perda de carga por unidade de comprimento na filtração descendente em leito granular de areia ($0,42 < d_1 < 1$, d_1 médio = 0,71mm).

Como pode ser observado através da Figura 5.3.6, o tamanho das partículas influencia fortemente o comportamento da perda de carga, visto que quando se utilizou a areia com tamanho de partícula menor (Figura 5.3.5) os modelos estudados não tiveram o ajuste desejado, enquanto que quando se utilizou um tamanho de partícula maior 1,09mm (Figura 5.3.6), o modelo de Carman Kozeny modificou de forma precisa o comportamento da perda de carga.

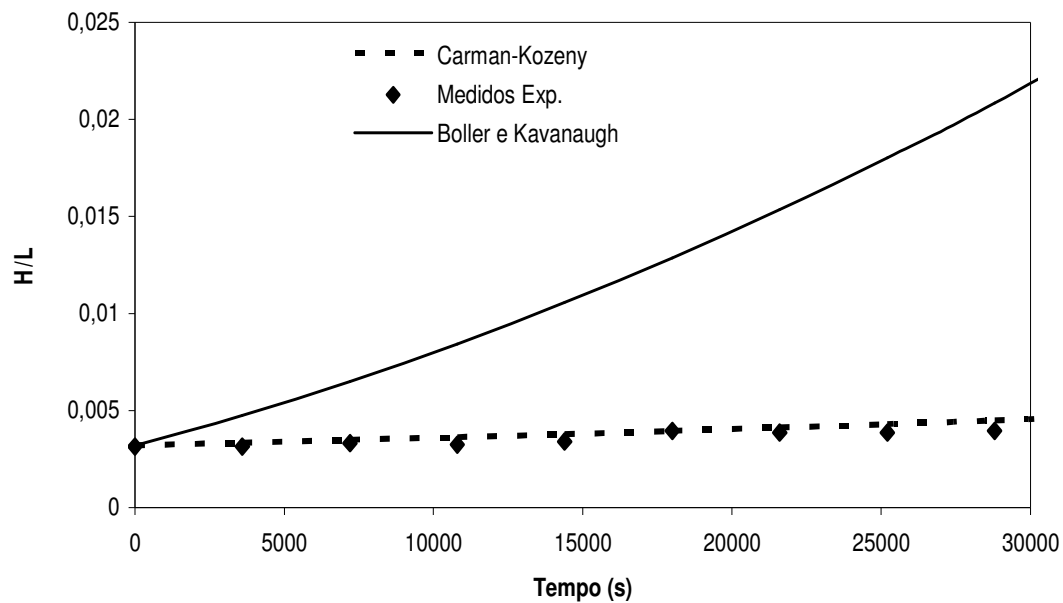


Figura 5.3.6: Perda de carga por unidade de comprimento na filtração descendente em leito de areia ($0,50 < d_2 < 1,68$, d_2 médio = 1,09mm).

Perda de carga em leito granular de CP

A Figura 5.3.7 apresenta os resultados para o ajuste dos modelos quando da utilização do sólido CP, onde pode se observar que apenas o modelo de Boller foi o que apresentou melhor ajuste para a predição do comportamento da perda de carga para este experimento.

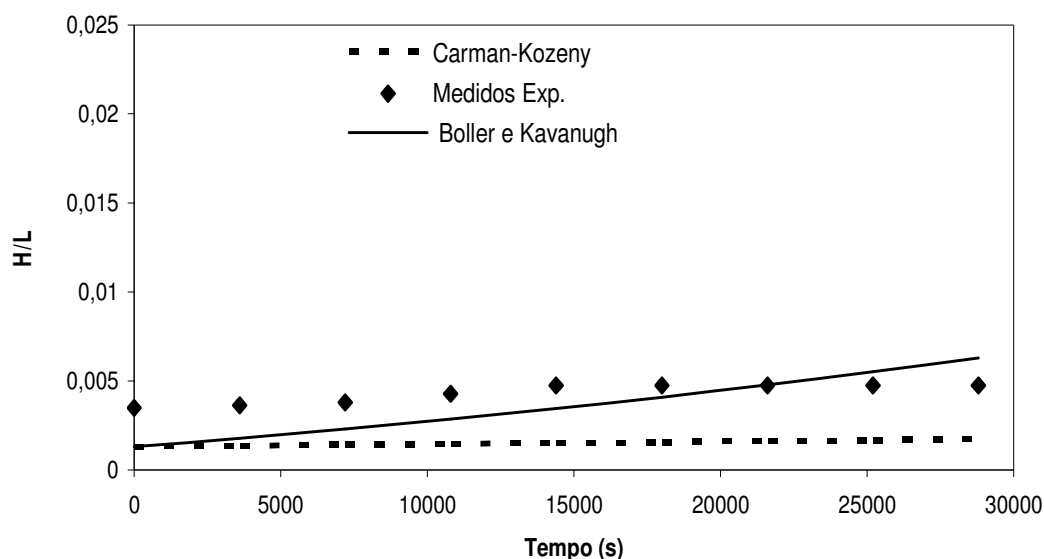


Figura 5.3.7 Perda de carga por unidade de comprimento do leito granular de CP ($d = 0,81\text{mm}$) em fluxo descendente, com tempo de residência de 10 minutos.

Este comportamento sugere que diferentemente dos experimentos com areia, materiais granulares que apresentam superfícies porosas e irregulares, como AdC e CP, quando utilizados como constituintes do meio com tamanho de partícula uniforme, podem ter seu comportamento descrito através dos modelos adotados no presente trabalho.

5.3.4 Conclusões

Os resultados mostraram que a composição do leito filtrante é um fator determinante para o ajuste do modelo matemático, bem como a uniformidade do mesmo. A previsão do aumento da perda de carga através do modelo de Carman-Kozeny modificado mostrou boa concordância com os dados experimentais, assim como o modelo de Boller e Kavanaugh, na filtração adsortiva utilizando partículas de tamanho uniforme de sólidos com superfícies irregulares e porosas, como AdC e CP, mas falha na descrição do fenômeno quando o leito é composto de duas ou mais camadas de partículas de tamanhos diferentes e com meios compostos por sólidos de superfície lisa como a areia.

5.3.5 Referências Bibliográficas

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

BAI, R.; TIEN, C., (1997) Particle detachment in deep bed filtration. *J. of Colloid and Int. Science*, v. 186, p. 307-317.

BAI, R.; TIEN, C., (1999). Particle deposition under unfavorable surface interactions. *J. of Colloid and Int. Science*, v. 218, p. 488-499.

BAI, R.; TIEN, C., (2000). Effect of deposition in deep-bed filtration: determination and search of rate parameters. *J. of Colloid and Int. Science*, v. 231, p. 299-311.

BOLLER, M. A.; KAVANAUGH, M. C., (1995). Particle characteristics and headloss increase in granular media filtration. *Water Res.*, v. 29, p. 1139-1149.

FUGATE, D.; CHANT, B., (2006). Aggregate settling velocity of combined sewage overflow. *Marine Pol. Bulletin*, v. 52, p. 427-432.

HEMMINGS, D. G.; FITZPATRICK, C. S. B., (1997). Pressure signal analysis of combined water and air backwash of rapid gravity filters. *Water Res.*, v. 31, p. 356-361.

SKOURAS, E. D.; BURGANOS, V. N.; PARASKEVA, C. A.; PAYATAKES, A. C., (2007). Simulation of the dynamic behavior of horizontal granular filters. *Separation Purification Techno.*, v. 56, p. 325-339.

STEVENSON, D. G., (1997). Flow and filtration through granular media – the effect of grain and particle size dispersion. *Water Res.*, v. 31, p. 310-322.

5.4 Inativação de *Escherichia coli* e de coliformes totais através da peroxidação não catalítica – Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH

Resumo

O peróxido de hidrogênio vem sendo utilizado há décadas em países desenvolvidos como agente oxidante no tratamento de águas, esgoto doméstico e efluentes industriais. É reconhecidamente um excelente agente oxidante, apresentando uma série de vantagens, sendo a principal delas a possibilidade da inexistência de residual ao final do processo ou formação de subprodutos tóxicos, alta seletividade e a possibilidade de desinfecção. Neste trabalho foi avaliada a influência da concentração do peróxido de hidrogênio e do pH, na inativação celular de *Escherichia coli* e na desinfecção de esgoto sanitário tratado através de lodos ativados (EST). A cinética de desinfecção não catalítica foi analisada através modelo cinético de Hom (1972) modificado, que foi adotado para descrever o comportamento experimental das células bacterianas em presença de peróxido de hidrogênio sob diferentes condições experimentais. As contagens de coliformes totais e *Escherichia coli* se mostraram bastante suscetíveis à ação oxidante do peróxido de hidrogênio. Contudo, deve-se ressaltar que a desinfecção do esgoto sanitário tratado foi mais lenta que a do efluente sintético, possivelmente devido à presença de outros poluentes que também são oxidados pelo peróxido de hidrogênio, ou devido ao aumento da resistência microbiana causada pela presença de sólidos suspensos no EST. Na faixa de pH avaliada, de 6 a 9, o pH do meio reacional não influencia expressivamente a velocidade de inativação celular.

Palavras chave: cinética, oxidação não catalítica, peróxido de hidrogênio, pH.

5.4.1 Introdução

O peróxido de hidrogênio tem sido foco de estudos que buscam sua utilização como agente desinfetante alternativo, devido a algumas vantagens oferecidas por este reagente. A principal vantagem está relacionada à sua decomposição, havendo assim a possibilidade de

mineralização completa dos compostos orgânicos, ao contrário do que ocorre quando da utilização do cloro.

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existem, sendo superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. O H_2O_2 pode ser convertido em radicais hidroxila (*OH). Por ser bastante versátil, o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado para as mais diversas finalidades, podendo ser empregado tanto da forma isolada quanto combinada (Mattos et al, 2003).

A razão para a sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais, como temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores etc. O tratamento de águas e esgoto e efluentes industriais empregando-se H_2O_2 é uma prática comum há pelo menos 25 anos em países desenvolvidos (Mattos et al., 2003). Entre as aplicações envolvidas com o uso do peróxido de hidrogênio na forma isolada, tem-se:

- o controle de odores, pois os compostos inorgânicos sulfurados responsáveis pelo mau cheiro, são oxidados pelo peróxido de hidrogênio resultando em íons sulfato ou enxofre coloidal (Mattos et al, 2003; Ksibi, 2006);
- controle da corrosão;
- destruição de cloro residual e componentes reduzidos, tais como tiosulfato, sulfetos e sulfitos;
- redução da demanda química e bioquímica de oxigênio;
- oxidação de poluentes orgânicos;
- oxidação de componentes inorgânicos como cianetos, NO_x/SO_x , nitritos, hidrazinas, etc.;
- oxidação de componentes orgânicos através de hidrólise, tais como formaldeído, carboidratos, componentes nitrogenados etc.,
- destruição de fenóis, pesticidas, solventes, plastificantes, entre outros;
- controle de bioprocessos com a desinfecção, inibição de crescimento de bactérias, etc (Mattos et al, 2003).

Na forma combinada, pode ser empregado em procedimentos de floculação e/ou precipitação, oxidação de complexos metálicos e incremento do desempenho de floculantes inorgânicos; tratamento de bioprocessos - desinfecção, ou ainda como fonte de oxigênio dissolvido, etc (Mattos et al, 2003).

O peróxido de hidrogênio pode efetivamente melhorar a biodegradabilidade do efluente, pela formação de compostos intermediários, como ácidos carboxílicos de cadeia curta, produzidos da ramificação de cadeias alifáticas oxidadas pelo peróxido de hidrogênio. Estes compostos são facilmente degradados pelos microorganismos (Ksibi, 2006).

A eficácia bactericida do peróxido de hidrogênio tem sido demonstrada no tratamento de sistemas de água e alimentos, sendo os organismos gram-negativos mais suscetíveis à ação deste agente. A ação antimicrobiana está relacionada com a habilidade do H_2O_2 em formar espécies oxigenadas reativas, tais como os radicais hidroxil (*OH) e superóxido (O_2^{*-}). Esses radicais podem danificar o DNA microbiano, bem como os componentes da membrana celular (Shurman, 2001). Os radicais livres podem ser letais e ainda apresentar efeito subletal no genoma bacteriano e em outras moléculas intracelulares resultando em alterações fisiológicas, como atraso no crescimento e distúrbios oxidativos na membrana bacteriana, resultando na inibição do crescimento (Ksibi, 2006).

Entretanto, a destruição de agentes patogênicos envolve uma série de fatores que ainda devem ser elucidados, como: a ação da enzima catalase sintetizada no metabolismo microbiano, as dificuldades difusivas dos radicais hidroxil em oxidar efetivamente a membrana celular, a capacidade adaptativa ou mutagênica de alguns microorganismos e ainda a fase de crescimento microbiano em que se encontram as células, visto que células jovens são mais sensíveis que as que se encontram na fase estacionária de crescimento (Yoshpe-Purer e Henis, 1976; Nunoshiba et al., 1999; Watts et al., 2003; Koivunen e Heinonen-Tanski, 2005).

Baseado nos resultados obtidos por Ksibi (2006), que mostram que a matéria orgânica presente no esgoto doméstico tratado (EST) é facilmente oxidada, pode-se alcançar a purificação do esgoto doméstico tratado apenas com o uso do peróxido de hidrogênio, bem como a sua desinfecção. Assim, neste trabalho foi avaliada a desinfecção do EST e de uma solução sintética contendo células de *E. coli* utilizando H_2O_2 como agente oxidante e bactericida em diferentes concentrações, na faixa de pH de 6 a 9.

5.4.2 Material e Métodos

5.4.2.1 Efluente Sintético

O efluente sintético utilizado foi inoculado com bactéria *Escherichia coli* – ATCC 25922, bactéria gram-negativa anaeróbia facultativa. Esta cepa foi mantida em tubos inclinados com ágar nutriente (Merck) e peptona de carne (Merck) sob refrigeração (4°C).

O efluente sintético foi preparado de acordo com o proposto por Watts et al. (2003). As bactérias foram removidas do refrigerador e então inoculadas em erlemeyeres de 500 mL, contendo uma solução nutritiva de 8 g/L de peptona e 1 g/L de glicose. Estes foram então incubados em shaker a 35°C por 24 horas a 150 rpm. A biomassa suspensa foi colhida por centrifugação a 167xg e ressuspendida em 0,2 L de solução de peptona, sendo então realizadas as diluições necessárias para a obtenção do efluente nas condições desejadas.

5.4.2.2 Efluente de Esgoto Sanitário Tratado (EST)

O efluente utilizado nos experimentos foi esgoto doméstico tratado através do processo de lodos ativados, coletado na Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN, do município de Florianópolis- SC. A Tabela 5.4.1 mostra as características médias do EST utilizado neste trabalho, sendo que a caracterização do mesmo foi realizada segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 5.4.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 – 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 – 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 – 655
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)*	5-15
DQO (mg de O ₂ /L)	20 – 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 – 265
Turbidez (FTU)	5 – 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10⁴ - 10⁵
Condutividade (µS)	700 – 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

5.4.2.3 H₂O₂

O agente oxidante utilizado foi H₂O₂ (solução de 50%, m/v) fornecido pela Degussa (Brasil).

5.4.2.4 Cinética de oxidação não catalítica

Nesta etapa dos trabalhos foram realizados experimentos de contato entre o efluente de esgoto sanitário tratado (EST) e soluções de peróxido de hidrogênio nas concentrações de 0 a 300 mg/L com tempo de contato de 10 minutos. Os ensaios cinéticos de oxidação não catalítica com o efluente sintético e o EST foram realizados utilizando-se béqueres de 1 L, com volume total de 500 mL de líquido e H₂O₂, nas concentrações de H₂O₂ de 25, 50, 75 e 100 mg/L, retirando-se alíquotas em intervalos regulares de tempo, para análise e caracterização, o período de duração de cada ensaio foi de 60 minutos. Para evitar que ocorresse a diluição do efluente com a adição do H₂O₂, utilizou-se em todos os experimentos soluções de H₂O₂ com concentrações conhecidas, para que a quantidade de H₂O₂ adicionada ao volume de efluente não ultrapassasse 8% volume total.

5.4.2.5 Cinética de oxidação não catalítica – Efeito do pH

Foram realizados experimentos utilizando-se béqueres de 1 L, com volume total de 500 mL de efluente sintético e H₂O₂ nas concentração de 100 mg/L, retirando-se alíquotas em intervalos regulares de tempo, para análise de *Escherichia coli*. A faixa de pH avaliada neste trabalho foi de 6 - 9.

5.4.3 Resultados

5.4.3.1 Oxidação Não Catalítica de Efluente Sintético

5.4.3.1.1 Cinética de oxidação não catalítica – Efeito da concentração H_2O_2

A morte de células bacterianas em presença de peróxido de hidrogênio ocorre devido à oxidação de componentes intracelulares (Ksibi, 2006). Formas oxidantes ativas como os radicais hidroxil e hidroperoxil podem geradas a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio. Estas espécies oxigenadas ativas podem ter efeito letal e subletal danificando o genoma bacteriano ou ainda resultando em alterações fisiológicas em outras moléculas intracelulares, distúrbios oxidativos na membrana celular podem resultar na inibição do crescimento bacteriano (Ksibi, 2006).

A cinética para a inativação das células de *Escherichia coli* presentes no efluente sintético pode ser modelada de acordo com o modelo de Hom (1972) modificado (Eq. 5.4.1), que considera a variação da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo.

$$\frac{dN}{dt} = -k \cdot N \cdot t^m \cdot [C^n \cdot (t)] \quad (5.4.1)$$

onde

$C_{(t)}$ = concentração de H_2O_2 no tempo t ;

N = número de coliformes no tempo t ;

k_1 = constante de velocidade de inativação bacteriana;

n = coeficiente de diluição ou constante de concentração;

m = constante de decomposição do agente oxidante.

O peróxido de hidrogênio em soluções aquosas é estável, mas sua decomposição pode ser induzida e acelerada substancialmente na presença de íons metálicos frequentemente encontrados no esgoto sanitário, como o ferro, e manganês (Wagner et al., 2002). Entretanto, esses íons não se encontravam presentes no efluente sintético.

O decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo foi descrito de acordo com uma reação de segunda ordem, com o também proposto por Wagner et al. (2002) (Eq 5.4.2).

$$C(t) = \frac{1}{\frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t} \quad (5.4.2)$$

onde

k_2 = constante de velocidade de segunda ordem da decomposição do H_2O_2 ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

A combinação das Equações 5.4.1 e 5.4.2 resulta na Eq. 5.4.3, que pode ser utilizada neste trabalho para descrever a inativação de coliformes totais pelo peróxido de hidrogênio no efluente sintético.

$$N = N_0 \cdot (k_2 \cdot C_0 \cdot t + 1)^{-\frac{k_1}{k_2}} \quad (5.4.3)$$

onde

N_0 = número inicial de colônias bacterianas (CFU/100 mL);

N = número de colônias bacterianas no tempo t (CFU/100 mL);

k_1 = constante de pseudo-primeira ordem de inativação celular (min^{-1});

C_0 = concentração inicial de peróxido de hidrogênio (mg/L).

As constantes k_1 e k_2 foram avaliadas através da Eq. 5.4.3, através do ajuste aos dados experimentais sendo, $k_1 = 0,043 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,058 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

A Figura 5.4.1 mostra o efeito tóxico do peróxido de hidrogênio quando usado em baixas concentrações, sendo os resultados semelhantes àqueles obtidos por Watts et al. (2003) que trabalhou com concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio na faixa de 50 a 470 mg/L. O modelo de Hom modificado pode descrever adequadamente a inativação de *E. coli* no efluente sintético.

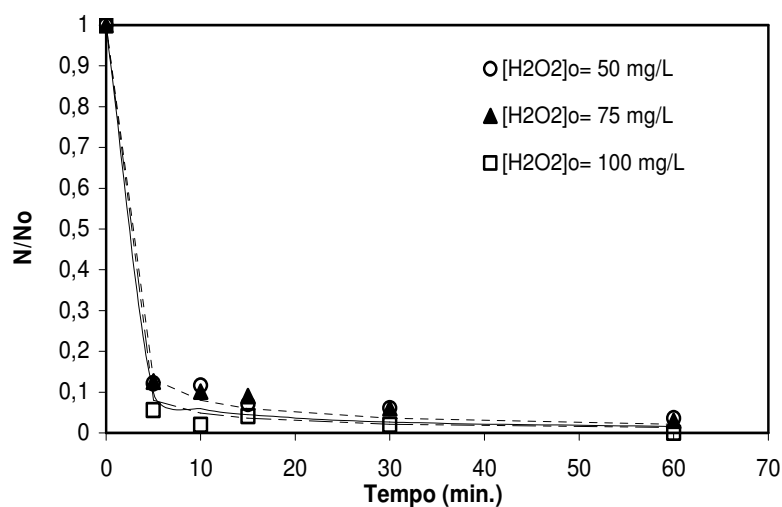


Figura 5.4.1: Cinética de inativação de *Escherichia coli* usando diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (símbolos: resultados experimentais; linhas: simulação)

5.4.3.1.2 Cinética de oxidação não catalítica -Efeito do pH inicial

O efeito do pH, na faixa de 6 a 9, na inativação de *E. coli* no efluente sintético foi avaliado, utilizando-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 100 mg/L e o modelo de Hom modificado foi ajustado aos dados experimentais (Figura 5.4.2).

Isto pode ser explicado considerando que a faixa de possível crescimento microbiano para a *Escherichia coli* encontra-se entre pH 4 e 9 (Jay, 1978), assim o pH 9 encontra-se no limite para a manutenção da bactéria, enquanto o pH neutro está entre as extremidades limites de crescimento.

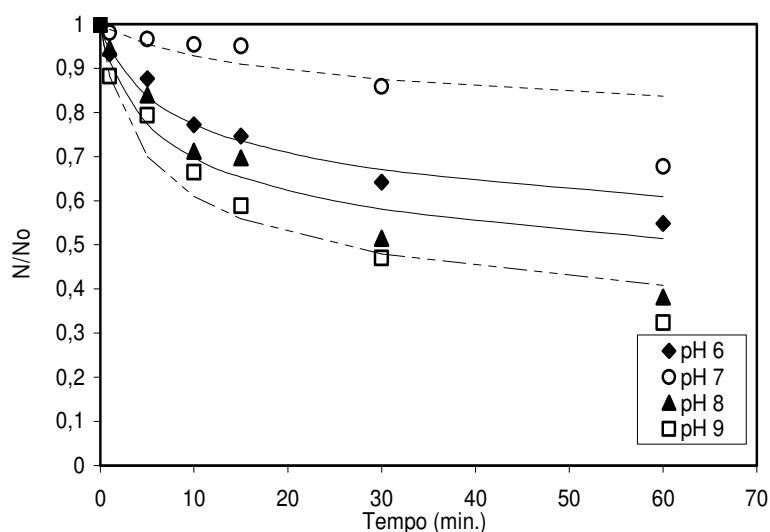


Figura 5.4.2: Cinética de inativação não catalítica de *E. coli* usando diferentes pHs ($[H_2O_2]_0 = 100 \text{ mg/L}$; símbolos: resultados experimentais; linhas: simulação).

A Tabela 5.4.2 mostra os parâmetros ajustados ao modelo proposto para a inativação da *Escherichia coli* ATCC – 25922 pelo peróxido de hidrogênio, sob diferentes pHs. Observa-se que a velocidade de inativação é maior em pH 8-9 do que em condições neutras.

Tabela 5.4.2: Constantes de inativação da *Escherichia coli* para diferentes pHs obtidas a partir do modelo de Hom Modificado

pH	$k_1 (\text{min.}^{-1})$	$k_2 (\text{L/mg.min})$
6	$7,00.10^{-04}$	$4,80.10^{-03}$
7	$1,30.10^{-04}$	$1,80.10^{-03}$
8	$1,12.10^{-03}$	$6,10.10^{-03}$
9	$1,65.10^{-03}$	$6,90.10^{-03}$

5.4.3.2 Oxidação Não Catalítica de EST

5.4.3.2.1 Cinética de oxidação não catalítica – Efeito da concentração H_2O_2 na destruição de Coliformes Totais

O efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na inativação de coliformes em reator batelada foi avaliado para concentrações iniciais na faixa de 0 a 300 mg/L. A Figura 5.4.3 apresenta os resultados obtidos após se colocar efluente de esgoto sanitário tratado em presença de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, com tempo de contato de 10 minutos.

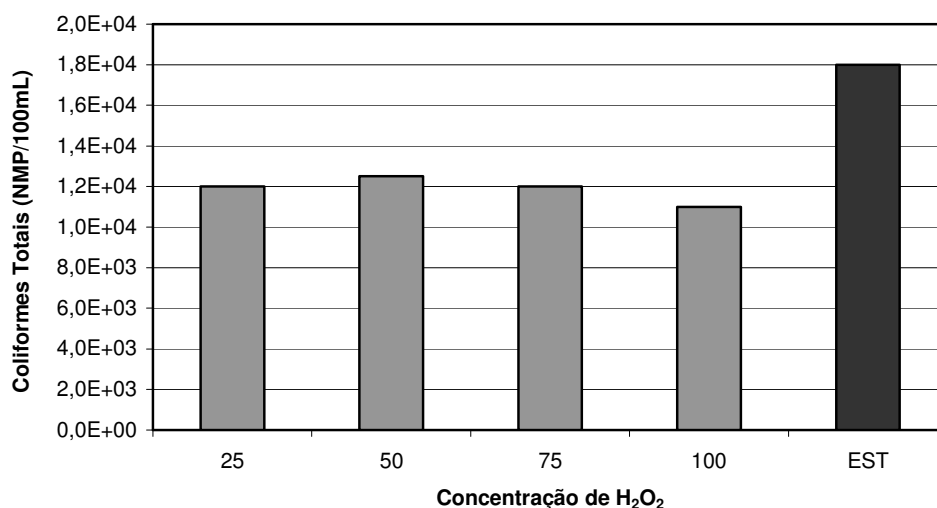


Figura 5.4.3: Contagem de coliformes totais por diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, com tempo de contato de 10 minutos.

A Figura 5.4.4 mostra que o peróxido de hidrogênio foi tóxico para as bactérias coliformes totais em todas as concentrações estudadas, como também reportado por Watts et al (2003) em seu trabalho com concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio na faixa de 50 a 470 mg/L. A Figura 5.4.4 mostra os resultados obtidos na inativação de coliformes totais com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio com 10 minutos de tempo de contato, utilizando outra amostra coletada, com maior quantidade de coliformes. Entretanto, resultados semelhantes do efeito da concentração de peróxido de hidrogênio são observados.

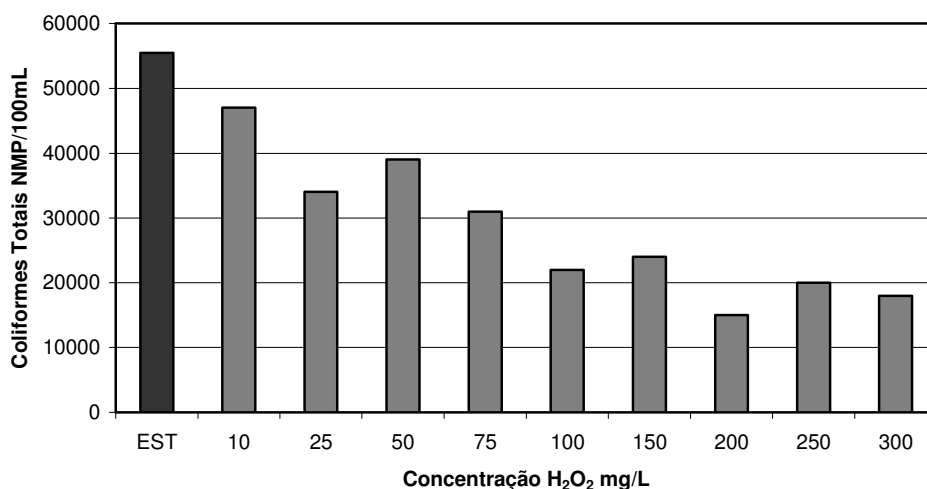


Figura 5.4.4: Inativação de Coliformes Totais em função de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio com tempo de contato de 10 minutos (amostra de EST com maior contagem de coliformes).

Concentrações acima de 100 mg/L de peróxido de hidrogênio, são mais eficientes na inativação das bactérias, mas inviabilizam a sua utilização do ponto de vista econômico, como será discutido no item 5.10, além de demonstrarem pouca variação quando da utilização de concentrações acima de 100mg/L.

A decomposição no EST pode ser induzida e acelerada substancialmente na presença de substâncias metálicas, particularmente ferro, cobre, manganês, níquel, e cromo (Wagner et al., 2002). Desta forma, a utilização conjunta do peróxido de hidrogênio como agente oxidante, mais o processo de filtração utilizando carvão granular recoberto com óxido de ferro (catalisador heterogêneo) pode ser uma alternativa para o emprego de concentrações de peróxido de hidrogênio menores.

A cinética de inativação de coliformes no EST foi estudada utilizando-se diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (Figura 5.4.5).

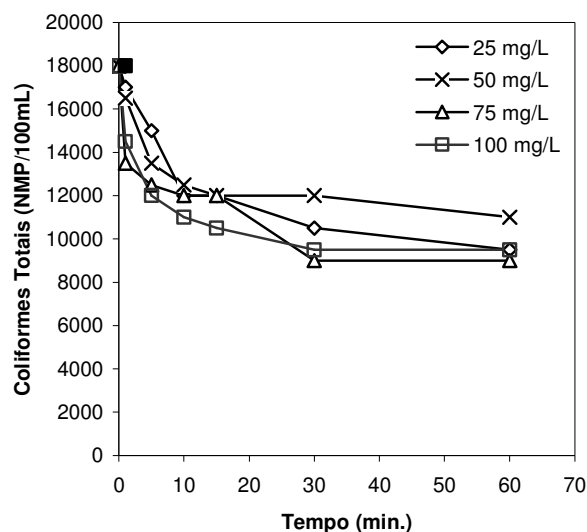


Figura 5.4.5: Cinética de inativação de coliformes totais no EST pelo peróxido de hidrogênio (pH =7,5).

Os resultados mostram que a desinfecção inicial é rápida e a velocidade de inativação de coliformes diminui com o tempo de reação. Uma das razões para esse decaimento da velocidade é a diminuição da concentração de peróxido de hidrogênio, devido à sua decomposição. Entretanto, esses resultados mostram que a cinética de inativação de *E. coli* e coliformes é muito mais lenta do que reportado por Wagner et al. (2002) e mais rápida do que reportado por Yamagiwa et al. (2001). A presença de outros contaminantes dissolvidos no efluente é provavelmente a causa dessas diferenças.

Poucos trabalhos sobre a cinética de desinfecção não-catalítica com peróxido de hidrogênio são reportados na literatura. Em geral, a constante de velocidade de desinfecção é proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio elevada à n -ésima potência. Tem sido reportado que a ordem da reação (n) depende principalmente do tipo de agente desinfetante e é menos sensível ao tipo de microrganismo (Yanagida, 1981; Yamagiwa et al., 2001). O valor de n para a desinfecção de *L. pneumophila* pelo peróxido de hidrogênio reportado por Yamagiwa et al. (2001) é 0,68 e para a desinfecção de *Salmonella typhi* por H_2O_2 é 0,5 (Yanagida, 1981).

Neste estudo utilizou-se o método das velocidades iniciais para propor um modelo cinético de inativação microbiana (Eq.5.4.4) que se ajustasse aos dados experimentais, sendo apresentados nas Figuras 5.4.6 e 5.4.7.

$$-r_o = -\frac{dC}{dt}\bigg|_{t=0} = f[H_2O_2]_o[C]_o \quad (5.4.4)$$

Nota-se que não há um aumento considerável na velocidade de inativação quando da utilização de concentrações maiores de H_2O_2 .

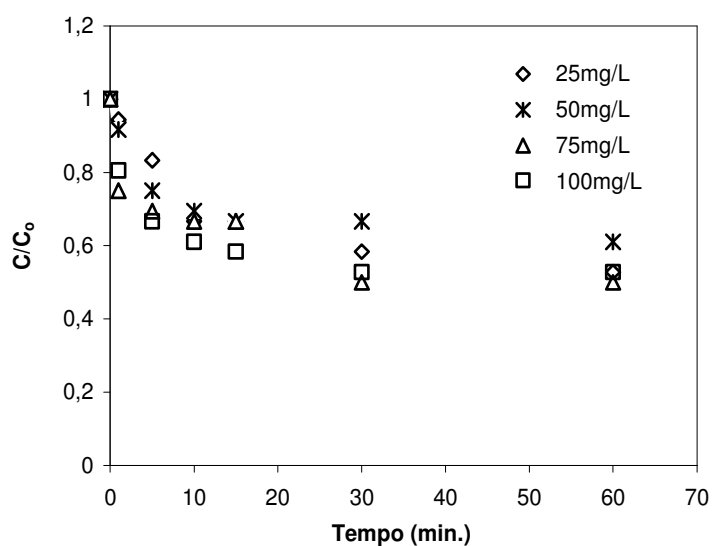


Figura 5.4.6: Cinética de inativação de coliformes totais no EST utilizando-se diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (pH = 7,4)

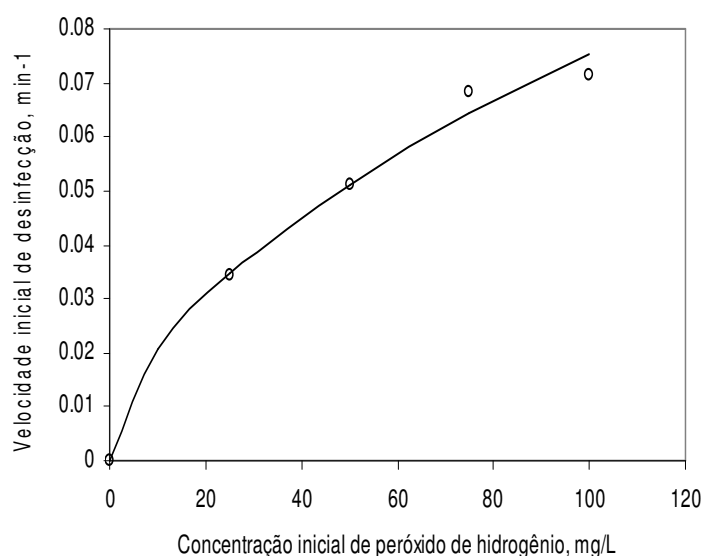


Figura 5.4.7: Velocidade inicial de inativação de Coliformes versus concentração inicial de H_2O_2 . (Pontos: experimentais; Linha: ajuste da dependência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio à n-ésima potência: $n=0,56$).

A dependência da velocidade inicial de desinfecção com a concentração inicial de peróxido de hidrogênio resultou em $n = 0,56 \pm 0,06$. Entretanto, a concentração de peróxido de hidrogênio varia durante a desinfecção, não somente devido às reações que conduzem à inativação dos microrganismos, mas também devido às reações de decomposição, conforme descrito anteriormente.

Os resultados mostrados nas Figuras 5.4.6 e 5.4.7 mostram que somente o uso de peróxido de hidrogênio no tratamento de águas e águas residuárias resulta em lenta desinfecção, assim como reportado por Wagner et al. (2002) e Yamagiwa et al. (2001). Assim o uso conjunto do H_2O_2 com um catalisador heterogêneo pode melhorar em muito a eficiência na inativação e remoção microbiana.

Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na cinética de inativação de coliformes totais no EST

A cinética de inativação de coliformes foi estudada utilizando-se diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio conforme mostra a Figura 5.4.8.

A cinética de desinfecção do esgoto sanitário tratado também pode ser modelada de acordo com o modelo de Hom (1972) modificado, que considera a variação da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo. A equação de Hom já apresentada no item 5.4.3.1.1 através da Eq. 5.4.1, quando combinada com a Eq. 5.4.2 desenvolvida por Wagner (2002) para descrever o decaimento na concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo, resulta na Eq. 5.4.3 que foi utilizada para descrever a inativação de coliformes totais pelo peróxido de hidrogênio.

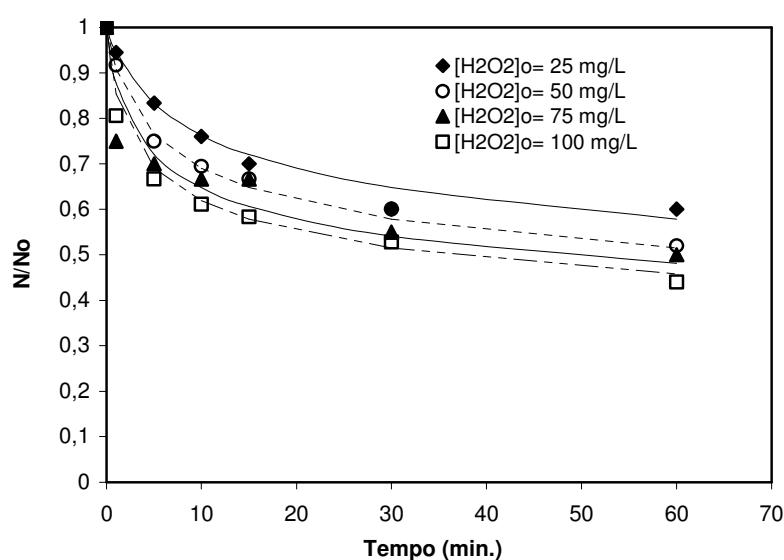


Figura 5.4.8: Cinética de inativação de coliformes totais no EST utilizando diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (símbolos: resultados experimentais; linhas: simulação).

As constantes de velocidade k_1 e k_2 foram avaliadas através do ajuste da Eq. 5.4.5 aos dados experimentais e resultou em $k_1 = 0,0026 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,015 (\text{L/mg.min.})$. Esses resultados mostram que a cinética de inativação de *E. coli* e coliformes é muito mais lenta do que reportado por Wagner et al. (2002) e mais rápida do que reportado por Yamagiwa et al. (2001). A presença de outros contaminantes dissolvidos no efluente é provavelmente a causa dessas diferenças, pois os resultados da inativação de *E. coli* no efluente sintético (Figuras 5.4.1 e 5.4.2) é muito mais rápida do que no EST.

5.4.4 Conclusões

O modelo cinético de Hom modificado descreveu a cinética de inativação de coliformes tanto no EST quanto no efluente sintético. Coliformes totais e *Escherichia coli* se mostraram suscetíveis a ação oxidante do peróxido de hidrogênio. Contudo deve se ressaltar que a desinfecção do esgoto sanitário tratado foi mais lenta que a do efluente sintético, possivelmente devido à presença de outros poluentes que devem ser também oxidados pelo peróxido de hidrogênio.

5.4.5 Referências Bibliográficas

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

JAY, J. M., (1978). Microbiologia moderna de los alimentos. Ed. Acribia, capítulo 3, página 29.

KOIVUNEN, J.; HEINONEN-TANSKI, H., (2005). Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Res.*, v. 39, p.1519-1526.

KSIBI, M., (2006). Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 119, 161–165.

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R., (2003). Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, v. 26, nº 3, p. 373-380.

SCHURMAN, J. J., (2001). Antibacterial activity of hydrogen peroxide against *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella spp.* in fruit juices, both alone and in combination with

organic acids. *Master of Science*, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.

NUNOSHIBA, T.; OBATA, F.; BOSS, A. C.; OIKAWA, S.; MORI, T.; KAWANISHI, S.; YAMAMOTO, K., (1999). Role of Iron and Superoxide for Generation of Hydroxyl Radical, Oxidative DNA Lesions, and Mutagenesis in *Escherichia coli*. *J. of Biological Chemistry*, v. 274, nº. 49, p. 34832–34837.

WAGNER, M.; BRUMELIS D.; GEHR R., (2002). Disinfection of Wastewater by Hydrogen Peroxide or Peracetic Acid: Development of Procedures for Measurement of Residual Disinfectant and Application to a Physicochemically Treated Municipal Effluent. *Water Environment Res.*, v. 74, nº1, p. 33-50.

WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L., (2003). Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Advances in Environmental Res.* v. 7, p. 961–968.

YANAGIDA, T.; KAGAKU, B.; GAKKAI SHUPPAN S., (1981). Tokyo, Japan, p. 405-406.

YAMAGIWA, K.; SHIMIZU, H.; TAKAHASHI, K.; YOSHIDA, M.; OHKAWA, A., (2001). Disinfection kinetics of *Legionella pneumophila* by hydrogen peroxide. *J. of Chem. Engineering of Japan*, v.34, p. 1074-1077.

YOSHPE-PURER, Y. and HENIS, Y., (1976). Factors affecting catalase level and sensitivity to hydrogen peroxide in *Escherichia coli*. *Appl. and Environmental Microbiology*, v.32, nº4, p. 465-469.

5.5 Cinética de desinfecção de esgoto sanitário através da oxidação catalítica com H_2O_2

Resumo

A inativação de células bacterianas via oxidação catalítica utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante primário, depende de uma série de fatores, tais como concentração do catalisador, a velocidade formação dos radicais hidroxil resultantes da decomposição controlada do agente oxidante, a toxicidade do peróxido de hidrogênio, bem como a sua concentração. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo matemático capaz de prever a cinética de inativação das células de *Escherichia coli* e Coliformes totais presentes no esgoto sanitário, através da peroxidação catalítica. Um catalisador de óxido de ferro suportado em carvão mineral denominado CP foi utilizado, e o efeito das condições operacionais, como a concentração de peróxido de hidrogênio e dosagem de catalisador, foram avaliadas. Os resultados mostraram que a cinética de desinfecção do esgoto doméstico tratado depende da concentração de peróxido de hidrogênio e da concentração do catalisador CP. O modelo catalítico se mostrou adequado para prever o comportamento da cinética de inativação da bactéria *Escherichia coli* ATCC-25922 quando se utilizaram maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (75 e 100 mg/L), independente da concentração de catalisador utilizada no experimento.

Palavras-chave: desinfecção de esgoto sanitário tratado, cinética, oxidação catalítica, *Escherichia coli*, coliformes totais.

5.5.1 Introdução

A eficácia bactericida do peróxido de hidrogênio tem sido demonstrada no tratamento de sistemas de água e alimentos, sendo os organismos gram-negativos mais suscetíveis à ação deste agente (Schurman, 2001).

O efeito nocivo causado pelo peróxido de hidrogênio nas células microbianas é devido à oxidação de constituintes intracelulares. As formas ativas do oxidante são

provavelmente os radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e peridroxil ($\text{HO}^{2\cdot}$) gerados da decomposição do peróxido de hidrogênio. Ambas estas espécies podem ser letais e ainda apresentar efeito subletal no genoma bacteriano e em outras moléculas intracelulares, resultando em alterações fisiológicas, como atraso no crescimento e distúrbios oxidativos na membrana bacteriana resultando na inibição do crescimento (Ksibi, 2006). Esses radicais podem danificar o DNA microbiano, bem como os componentes da membrana celular (Shurman, 2001). Segundo Saito et al (1992) a liberação de potássio nas células microbianas, causada por estes radicais está correlacionada com a porcentagem de viabilidade destas células; isto explica a perda do controle iônico da membrana causando a morte celular.

A destruição de agentes patogênicos envolve uma série de fatores que ainda devem ser elucidados, como a ação da enzima catalase sintetizada no metabolismo microbiano, as dificuldades difusivas dos radicais hidroxila que apresentam um tempo útil bastante reduzido, sendo espécies instáveis, o que pode limitar a oxidação efetivamente a membrana celular, a capacidade adaptativa ou mutagênica de alguns microorganismos e ainda a fase de crescimento microbiano em que se encontram as células, visto que células jovens são mais sensíveis que as que se encontram na fase estacionária de crescimento (Yoshpe-Purer e Henis, 1976; Nunoshiba et al., 1999; Watts et al., 2003; Koivunen e Heinonen-Tanski, 2005). Apesar do reconhecimento do seu potencial de oxidação e desinfecção, o H_2O_2 não tem recebido atenção e poucos estudos de aplicação tem sido reportados.

O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado sozinho ou com catalisadores como o ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) de origem intracelular (ferro presente nas proteínas) ou não (Winterbourn, 1995), luz ultravioleta, ou ainda na auto-oxidação catalítica com ozônio (O_3). Devido à efetividade do peróxido de hidrogênio como um forte oxidante químico no tratamento de águas, várias técnicas de processos oxidativos avançados (POAs) têm sido testadas para a desinfecção e desodorização de efluentes domésticos antes do reuso na agricultura (Ksibi, 2006).

Neste trabalho foi avaliada a cinética de inativação catalítica da bactéria *Escherichia coli* em efluente sintético e coliformes totais presentes em esgoto sanitário tratado, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante e um catalisador heterogêneo de óxido de ferro suportado em carvão. Foi também proposto um modelo matemático capaz de descrever a cinética de inativação dos microrganismos no efluente sintético e no esgoto

sanitário tratado, em função da dosagem do catalisador, da dosagem de catalisador e da concentração inicial de células.

5.5.2 Material Métodos

5.5.2.1 Efluente Sintético

O efluente sintético utilizado foi inoculado com bactéria *Escherichia coli* – ATCC 25922, bactéria gram-negativa anaeróbia facultativa. Esta cepa foi mantida em tubos inclinados com ágar nutriente (Merck) e peptona de carne (Merck) sob refrigeração (4°C).

O efluente sintético foi preparado de acordo com o proposto por Watts et al. (2003). As bactérias foram removidas do refrigerador e então inoculadas em erlemeyeres de 500 mL, contendo uma solução nutritiva de 8 g/L de peptona e 1 g/L de glicose. Estes foram então incubados em shaker a 35°C por 24 horas a 150 rpm. A biomassa suspensa foi colhida por centrifugação a 167xg e ressuspendida em 0,2 L de solução de peptona, sendo então realizadas as diluições necessárias para a obtenção do efluente nas condições desejadas.

5.5.2.2 Catalisador granular: O catalisador sólido é um compósito comercial de Fe₂O₃/carvão mineral denominado CP (Carbotrat Premium®) fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A. com dp= 0,73-0,81 mm (Moreira et al. INPI, 2004).

5.5.2.3 H₂O₂: Peróxido de hidrogênio comercial (50%, m/v) fornecido pela Degussa (Brasil).

5.5.2.4 Efluente da Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário

O efluente utilizado foi o esgoto doméstico tratado através do processo de lodos ativados, coletado na Estação de Tratamento de Esgotos Insular da Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN, em Florianópolis/SC. A Tabela 5.5.1 mostra as

características médias do efluente utilizado nos experimentos, sendo que a caracterização do mesmo foi realizada segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 5.5.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 – 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 – 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 – 655
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)*	5-10
DQO (mg de O ₂ /L)	20 – 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 – 265
Turbidez (FTU)	5 – 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10⁴ - 10⁵
Condutividade (µS)	700 – 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

5.5.2.5 Cinética de oxidação catalítica

A cinética de oxidação catalítica foi acompanhada em reatores descontínuos de 1 L. Diferentes dosagens de catalisador, na faixa de 5 a 40 g/L foram utilizadas. Para evitar que ocorresse a diluição do efluente com a adição do H₂O₂, utilizou-se em todos os experimentos soluções de H₂O₂ com concentrações conhecidas, para que a quantidade de H₂O₂ adicionada ao volume de efluente não ultrapassasse 8% volume total.

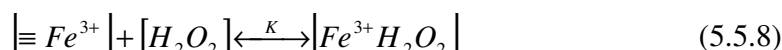
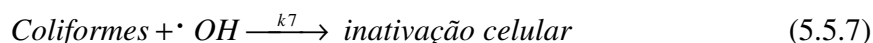
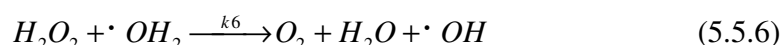
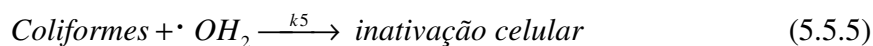
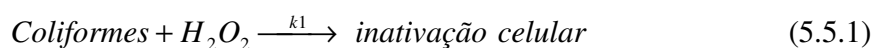
Ao efluente sintético ou EST era inicialmente adicionada a dosagem desejada de catalisador. Em seguida era adicionado o peróxido de hidrogênio na quantidade que resultasse a concentração inicial desejada (25 a 100 mg/L) sendo o volume final de efluente igual em todos os testes (500 mL). Alíquotas do líquido eram retiradas periodicamente para posterior análise e caracterização. Em todos os casos, a quantidade máxima de líquido retirado dos reatores não excedeu a 15 % do volume total utilizado na reação.

5.5.3 Resultados

5.5.3.1 Modelo cinético de desinfecção de *Escherichia coli* e Coliformes totais através da oxidação catalítica com H_2O_2

O modelo desenvolvido leva em consideração a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio, bem como suas reações com os radicais hidroxil e hidroperoxil gerados na decomposição catalítica. No modelo, foi desprezada a adsorção dos microrganismos no catalisador, com base em trabalhos anteriores (Vargas, 2007).

O mecanismo de inativação microbiana proposto neste trabalho é descrito nas Equações 5.5.1 a 5.5.8.



O valor das constantes k_2 , k_3 , k_4 e k_6 foram obtidos da literatura e são mostrados na Tabela 5.5.2. Como a reação ocorre em presença do catalisador sólido CP, utilizou-se a constante de velocidade de reação obtida por Dantas (2005) utilizando o mesmo catalisador em pH 6 para a concentração de 300 g/L de sólido, sendo feito os ajustes necessários para a concentração de catalisador utilizada nos experimentos.

Tabela 5.5.2: Constantes de velocidade das reações

Constantes de velocidade	(M ⁻¹ s ⁻¹)	Referência
k ₂	2,7x10 ⁻⁶	(NIST, 2005)
k ₃	3,3x10 ⁷	Gallard e De Laat, 2000
k ₄	5,2x10 ⁹	Gallard e De Laat, 2000
k ₆	3,0	Al-Ananzeh, 2004
k ₈	6,13x10 ⁻⁷ x Concentração do catalisador CP	Dantas, 2005

De acordo com as reações descritas nas Equações 5.5.1 a 5.5.8, o conjunto das equações diferenciais Equações 5.5.9 a 5.5.12 descreve a cinética de inativação catalítica de microrganismos.

$$\frac{d[Coli]}{dt} = -k_1 \cdot [Coli] \cdot [H_2O_2] - k_5 [Coli] \cdot [OH_2^*] - k_7 \cdot [Coli] \cdot [HO^*] \quad (5.5.9)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1 \cdot [Coli] \cdot [H_2O_2] - k_2 \cdot [H_2O_2] - k_3 \cdot [H_2O_2] \cdot [HO^*] + k_4 [(HO^*)^2] - k_6 \cdot [H_2O_2] \cdot [OH_2^*] - (k_8 K [H_2O_2]) / (1 + K [H_2O_2]) \quad (5.5.10)$$

$$\frac{d[HO^*]}{dt} = k_2 \cdot [H_2O_2] - k_3 \cdot [H_2O_2] \cdot [HO^*] - k_4 [(HO^*)^2] - k_7 \cdot [Coli] \cdot [HO^*] + k_6 \cdot [H_2O_2] \cdot [OH_2^*] \quad (5.5.11)$$

$$\frac{d[OH_2^*]}{dt} = k_3 \cdot [H_2O_2] \cdot [HO^*] - k_5 \cdot [Coli] \cdot [OH_2^*] - k_6 \cdot [H_2O_2] \cdot [OH_2^*] \quad (5.5.12)$$

As Equações 5.5.9 a 5.5.12 foram resolvidas utilizando o programa computacional Polymath 6.0 (Brenner et al., 2005, POLYMATH, 2006). Segundo Dantas et al (2006) a oxidação heterogênea da matéria orgânica ocorre depois da adsorção dos compostos orgânicos na superfície do sólido.

Levando-se em consideração que a primeira reação é rápida e atinge um pseudo-equilíbrio de acordo com o modelo de Langmuir (Equação (5.5.13)) (Kwan, 2003; Dantas, 2005):

$$[Fe^{+3}H_2O_2] = [Fe^{3+}]_r \frac{K_a[H_2O_2]}{1 + K_a[H_2O_2]} \quad (5.5.13)$$

A constante de equilíbrio de adsorção do H_2O_2 na superfície do sólido é obtida através da Equação 5.5.14.

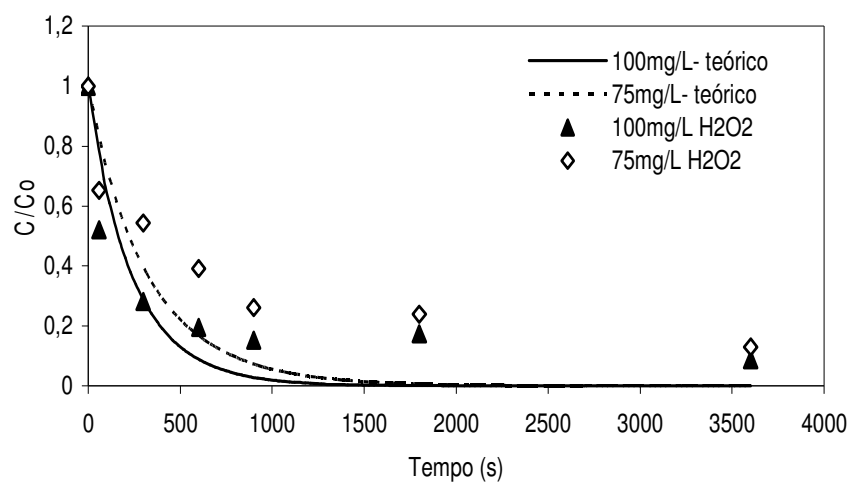
$$K_a = \frac{[Fe^{3+}H_2O_2]}{[Fe^{3+}][H_2O_2]} \quad (5.5.14)$$

Sendo que a constante de equilíbrio foi utilizada no modelo catalítico devido ao fato do catalisador sólido apresentar sua superfície recoberta com óxido de ferro. O valor da constante de equilíbrio de adsorção do H_2O_2 na superfície do sólido utilizada no modelo foi de $K = 5M^{-1}$ sendo o mesmo ajustado para a faixa de concentração de ferro e peróxido de hidrogênio utilizada no trabalho. Este ajuste foi realizado através do valor da constante de equilíbrio determinada no trabalho de Kwan (2003).

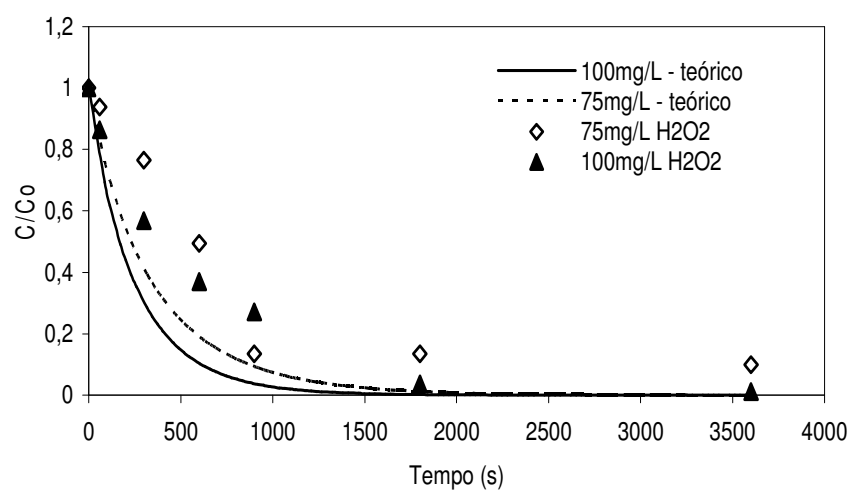
Para se avaliar o comportamento das células microbianas sem a interferência de outras substâncias presentes no EST, foram realizados experimentos com efluente sintéticos contendo a bactéria *Escherichia coli* ATCC-25922.

5.5.3.2 Cinética de oxidação catalítica com H_2O_2 – Efluente sintético contendo *Escherichia coli* ATCC-25922

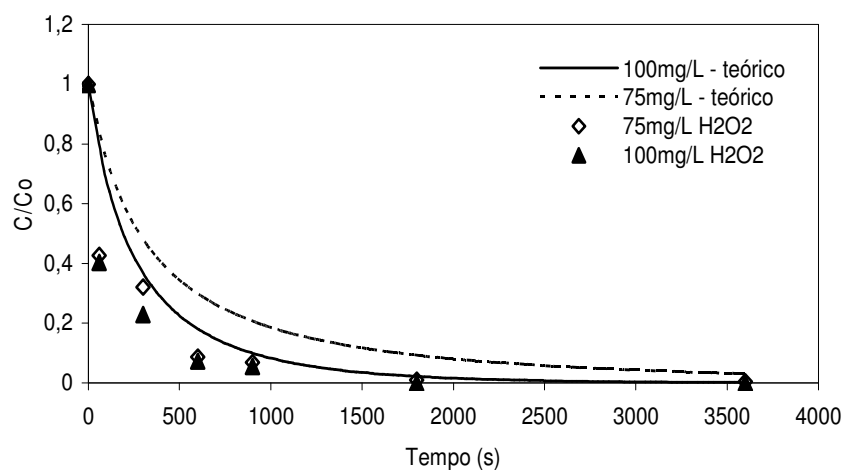
A Figura 5.5.1 mostra a cinética de inativação catalítica de *E. coli* sob diferentes condições experimentais, bem como os resultados preditos pelo modelo proposto neste trabalho.



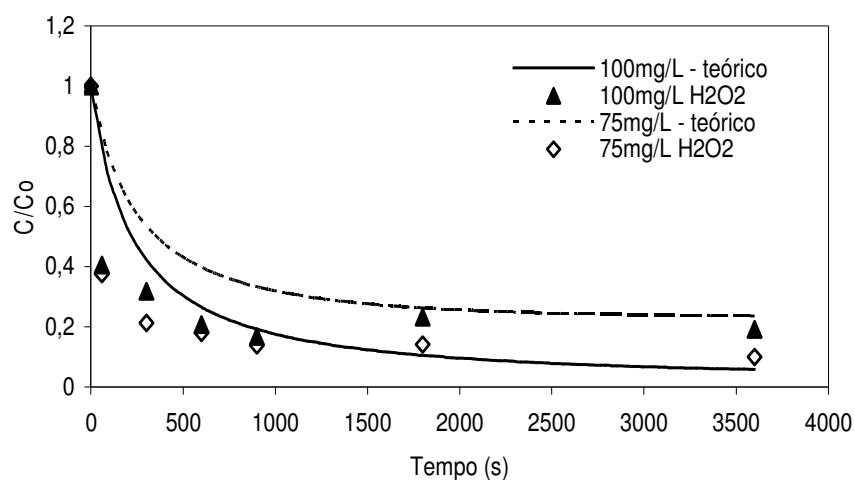
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.5.1: Cinética de inativação catalítica de *E. coli* utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e dosagem de catalisador: (a) Dosagem de catalisador = 5g/L de CP, (b) Dosagem de catalisador = 10g/L, (c) Dosagem de catalisador = 20g/L e (d) Dosagem de catalisador = 40g/L.

O modelo não se ajustou satisfatoriamente para as concentrações de 25 e 50 mg/L de H₂O₂, visto que segundo o modelo, a morte celular deveria ocorrer de forma mais lenta nestas concentrações. No entanto, isto não é observado experimentalmente. Provavelmente existem outros processos além da reação heterogênea, que conjuntamente aceleram a inativação celular, dentre estes processos também pode se destacar o efeito tóxico causado pelo peróxido de hidrogênio nas células bacterianas como já apresentado no item 5.4.

Os resultados mostraram que o modelo se ajustou bem quando se utilizou maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (75 e 100 mg/L) independentemente da dosagem do catalisador.

Por outro lado, para as menores concentrações de H₂O₂ não se obteve um bom ajuste visto uma vez que o modelo resultou em menor mortandade de células do que o medido experimentalmente. O fato de maiores concentrações de peróxido terem sido mais eficientes na inativação celular pode estar relacionado a soma do processo oxidativo e do o efeito tóxico do peróxido de hidrogênio visto que resultados preliminares apresentados no item 5.1 demonstram que o catalisador CP não apresenta efeito adsorptivo sobre as células da bactéria *Escherichia coli*.

Para o ajuste dos dados experimentais, as constantes k_1 , k_5 e k_7 eram os parâmetros ajustáveis. O ajuste do modelo aos resultados experimentais resultou nos valores de $k_1 = 1,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_5 = 0,001 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k_7 = 0,0015 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

5.5.3.3 Cinética de oxidação catalítica com H_2O_2 – EST

A Figura 5.5.2 mostra os resultados da cinética de inativação catalítica e não catalítica de coliformes totais presentes no EST em reator descontínuo.

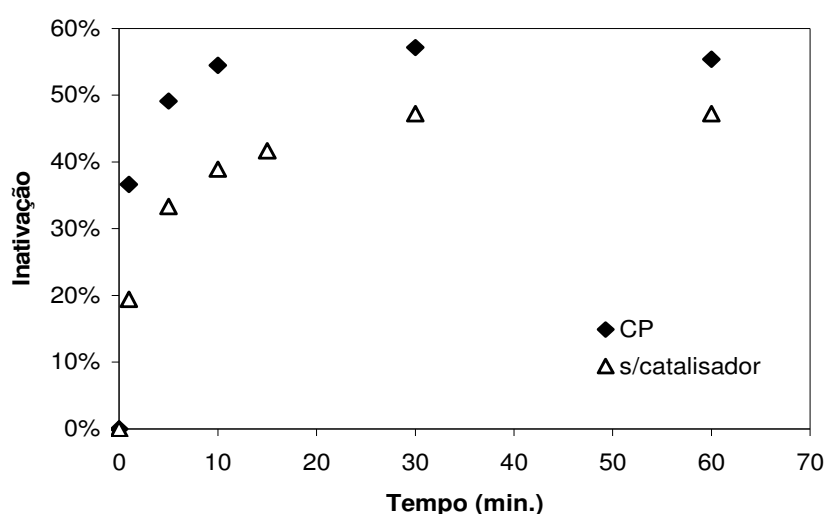
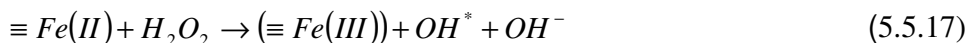
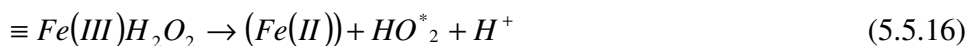


Figura 5.5.2: Inativação de Coliformes totais no experimento cinético com H_2O_2 e catalisadores heterogêneos.

Através da Figura 5.5.2, é possível observar que a inativação catalítica é mais rápida do que a inativação não catalítica no EST. Pode se observar também que o peróxido de hidrogênio quando usado isoladamente apresenta baixa atividade biocida e pouca eficiência na desinfecção, como reportado por Koivunen e Heinonen-Tanski (2005).

Tem sido reportado (Dantas et al., 2006) que o catalisador CP catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio de acordo com as Eq. 5.5.15 a 5.5.17, produzindo radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$).

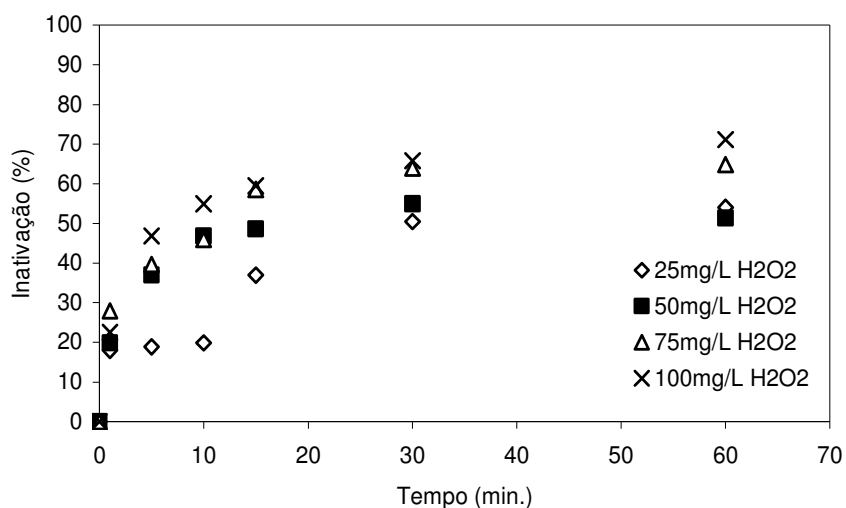




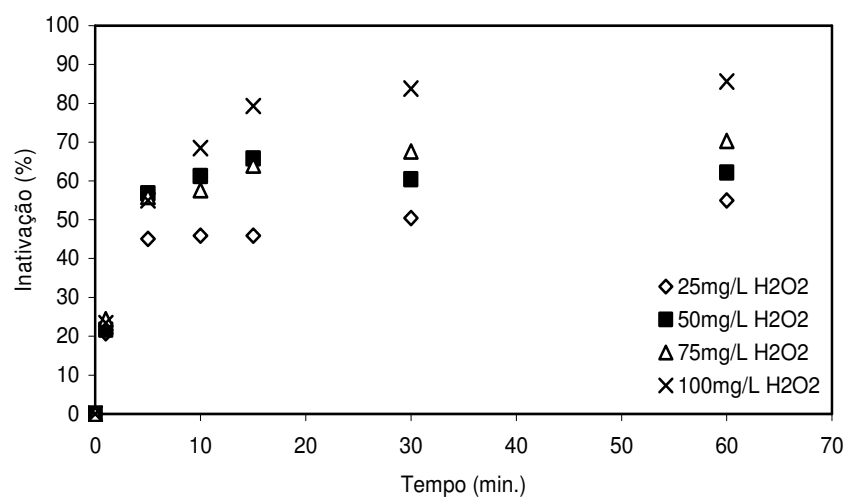
Os radicais hidroxila são capazes de reagir não seletivamente e potencializar o efeito tóxico do peróxido de hidrogênio (Lubello et al., 2004), acelerando assim a velocidade de inativação de coliformes.

Entretanto, alguns trabalhos reportam que a geração destes radicais hidroxila não aumenta significativamente a toxicidade do peróxido de hidrogênio, pois como os radicais $\bullet OH$ são muito instáveis, estes são autodestruidos enquanto se difundem no meio líquido. Assim, devido à alta reatividade dos radicais $\bullet OH$, e sendo estas espécies reativas de curta duração, é provável que estas reajam apenas na fase líquida, apresentando um potencial mínimo para a difusão através da bicamada lipídica (Watts et al., 2003).

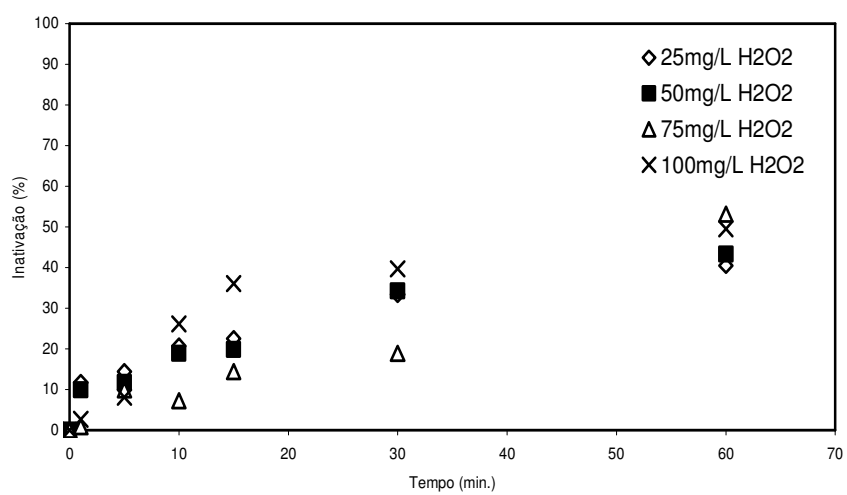
Foram realizados experimentos cinéticos em batelada com o catalisador CP em diferentes concentrações (5 – 40 g/L), bem como variando a concentração de H_2O_2 (25 – 100 mg/L) conforme as Figuras 5.5.3.



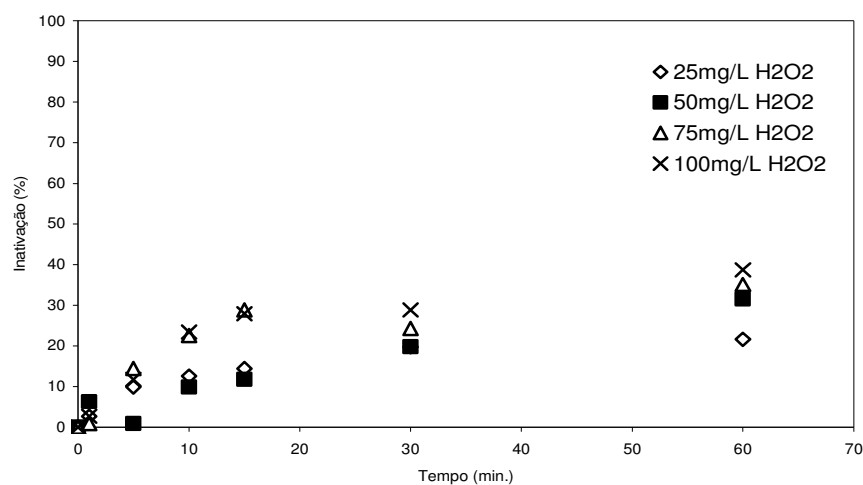
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.5.3: Cinéticas de inativação de Coliformes totais com H₂O₂ e catalisador heterogêneo CP: (a) 5g/L, (b) 10 g/L, (c) 20 g/L e (d) 40g/L de catalisador CP.

O modelo catalítico proposto para a inativação bacteriana (Eq. 5.5.9 a 5.5.12) apresentou um bom ajuste somente quando da utilização da concentração 10 g/L de catalisador CP e concentração de H₂O₂ de 50, 75 e 100 mg/L (Figura 5.5.4). Possivelmente este comportamento se deu devido à presença dos demais contaminantes no esgoto sanitário tratado, estes podem vir a concorrer pelos radicais hidroxil formados a partir da oxidação catalítica, visto que os radicais $\cdot\text{OH}$ conhecidamente também são capazes de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos além de servir como agente germicida (Koivunen e Tanski, 2005). Ainda existe a possibilidade da ocorrência de reações homogêneas entre estes contaminantes e o peróxido de hidrogênio, visto que o H₂O₂ é um agente oxidante primário também utilizado no controle de odores e para oxidar componentes orgânico (hidrólise de formaldeídos, carboidratos, componentes nitrogenados, etc.) e inorgânicos (cianetos, nitritos, hidrazinas, etc.) presentes em águas residuárias (Mattos et al., 2003, Ksibi, 2006). Assim justificar-se-ia a dificuldade do ajuste do modelo catalítico proposto aos dados experimentais obtidos com o efluente de esgoto sanitário tratado.

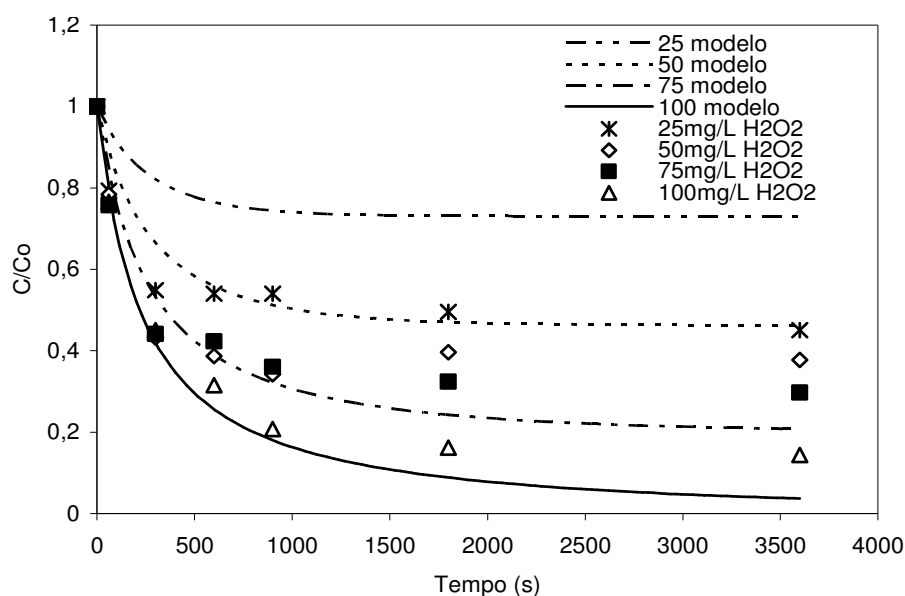


Figura 5.5.4: Cinética de inativação catalítica de Coliformes totais utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e dosagem de catalisador de 10g/L.

5.5.4 Conclusões

Peróxido de hidrogênio tem baixa eficiência de desinfecção contra microrganismos entéricos para a desinfecção do esgoto sanitário isoladamente. A cinética de desinfecção do esgoto doméstico tratado depende da concentração de peróxido de hidrogênio e da concentração do catalisador CP.

O modelo catalítico proposto neste trabalho se mostrou adequado para prever o comportamento da cinética de inativação da bactéria *Escherichia coli* ATCC-25922 quando se utilizou maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (75 e 100 mg/L), independente da concentração de catalisador utilizada no experimento. Contudo quando se utilizou o esgoto sanitário tratado o modelo não descreveu eficientemente o processo, mostrando que o comportamento da inativação dos microorganismos sofre interferência dos demais contaminantes presentes no efluente.

5.5.5 Referências Bibliográficas

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

AL-ANANZEH, N. M., (2004). Oxidation Processes: Experimental Study and Theoretical Investigations. *Tese de Doutorado*, Worcester Polytechnic Institute, p. 378.

BRENNER, A.; SHACHAM, M.; CUTLIP, M. B., (2005). Applications of mathematical software packages for modeling and simulations in environmental education. *Environmental Modelling & Software*, v. 20, p. 1307-1313.

DANTAS, T.L.P., (2005). Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, p.70–77.

DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J.; RODRIGUES, A.E.; MOREIRA, R.F.P.M., (2006). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 77-82.

GALLARD, H.; DE LAAT, J., (2000). Kinetic modeling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Res.*, v.34, p. 3107-3116.

KOIVUNEN, J.; HEINONEN-TANSKI, H., (2005). Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Res.*, v. 39, p.1519-1526.

KSIBI, M., (2006). Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 119, 161–165.

KWAN, W.P., (2003). Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of iron and iron oxides. *Tese de Doutorado*. Massachusetts Institute of Technology.

LUBELLO, C.; GORI, R.; NICESE, F.P.; FERRINI, F., (2004). Municipal-treated wastewater reuse for plant nurseries irrigation. *Water Res.*, v. 38, p. 2939-2947.

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R., (2003). Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, v. 26, nº 3, p. 373-380.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, (2005) www.nist.gov/

NUNOSHIBA, T.; OBATA, F.; BOSS, A.C.; OIKAWA, S.; MORI, T.; KAWANISHI, S.; YAMAMOTO, K., (1999). Role of Iron and Superoxide for Generation of Hydroxyl Radical, Oxidative DNA Lesions, and Mutagenesis in *Escherichia coli*. *J. of Biol. Chem.*, v. 274, p. 34832–34837.

POLYMATH 6.0 (2006). www.che.utexas.edu/cache/polymath%20introduction/intro.htm acesso a página da internet em março de 2006.

SAITO, T.; IWASE, T.; HORIE, J.; MORIOKA, T., (1992). Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutants streptococci. *J. of Photochemistry and photobiology B: Biology*, v. 14, nº 4, p. 369-379.

SCHURMAN, J. J., (2001). Antibacterial activity of hydrogen peroxide against *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella spp.* in fruit juices, both alone and in combination with organic acids. *Master of Science*, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.

WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F.J.; TEEL, A.L., (2003). Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Adv. Env. Res.*, v. 7, p. 961–968.

WINTERBOURN, C. C., (1995). Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction. *Toxicology Letters*, v. 82/83, p.969-974.

YOSHPE-PURER, Y. and HENIS, Y., (1976). Factors affecting catalase level and sensitivity to hydrogen peroxide in *Escherichia coli*. *Appl. and Env. Microb.*, v.32, nº4, p. 465-469.

5.6 Identificação de substâncias recalcitantes presentes no efluente de esgoto sanitário tratado (EST) e esgoto sanitário tratado oxidado (ESTO)

Resumo

Devido à sua origem o esgoto doméstico, diferentemente dos demais, apresenta em sua composição algumas substâncias específicas não encontradas em águas residuárias de origem industrial. Estas substâncias fazem parte da composição de alguns produtos utilizados no dia a dia como: cosméticos (sufactantes) e medicamentos (hormônios, antibióticos, pesticidas e herbicidas). Os processos de tratamento biológico são atualmente os mais utilizados no tratamento de esgoto sanitário. Entretanto, estes apresentam limitações quanto à remoção destes contaminantes, e assim, grande parcela destas substâncias e seus metabólitos acabam chegando ao meio ambiente. O presente trabalho teve como objetivo identificar alguns contaminantes presentes no esgoto sanitário tratado através do processo de lodos ativados e avaliar sua degradação através do processo de peroxidação e peroxidação catalítica deste efluente secundário utilizando o catalisador sólido CP (carvão mineral recoberto com óxido de ferro). Foi possível verificar a presença dos mesmos contaminantes antes e após os tratamentos, observou-se uma redução de cerca de 36% na quantidades dos mesmos após o processo de peroxidação e 44% após a peroxidação catalítica utilizando o catalisador CP.

Palavras chave: cromatografia líquida (LC-MS), esgoto sanitário, peroxidação, peroxidação catalítica.

5.6.1 Introdução

Atualmente a sociedade moderna tem utilizado em grande quantidade fármacos buscando tratar e prevenir doenças. Entretanto os compostos ativos presentes nestes medicamentos e seus metabólitos são comumente excretados através da urina e fezes sendo então descarregados na rede de esgoto doméstico (Renew e Huang, 2004; Castiglioni et al., 2005). O efluente de esgoto sanitário apresenta em sua composição algumas substâncias

particulares, provenientes de produtos de origem farmacêutica como cosméticos e medicamentos. Vários produtos farmacêuticos de uso humano e medicamentos veterinários são excretados em altas porcentagens, dentre estes pode se destacar os antibióticos sintéticos como a fluoroquinolona, um dos mais importantes agentes antibactericidas usados atualmente no tratamento de doenças em humanos e em medicina veterinária. Esta droga antibacteriana é consumida e excretada praticamente inalterada (Golet et al., 2001; Castiglioni et al., 2005). Estudos com diuréticos como furosemida e hidroclorotiazida tem demonstrado que cerca de 90 a 95 % destes medicamentos são excretados inalterados. Outras substâncias comumente utilizadas para o tratamento de úlceras, reguladores de lipídios e antibióticos tem seus compostos de origem excretados em torno de 50% (Castiglioni et al., 2005).

Estes contaminantes orgânicos presentes em quantidades traços, apresentam um comportamento distinto durante o processo de tratamento de efluentes, determinando assim a obtenção água potável e o reuso de fontes alternativas de captação. As plantas de tratamento de efluentes convencionais têm alcançado baixas taxas de eliminação destas diferentes classes de contaminantes, tais como: surfactantes, produtos de origem farmacêutica e pesticidas polares, demonstrando assim a resistência destas substâncias ao tratamento (Petrovic et al., 2003).

A presença de antibióticos em ambientes aquáticos é de interesse ecotoxicológico devido às potenciais alterações causadas no ecossistema. A exposição prolongada a pequenas doses de antibióticos pode levar ao desenvolvimento de bactérias e germes resistentes (Batt et al., 2006).

O presente trabalho objetiva identificar compostos remanescentes do tratamento do esgoto sanitário através do processo de lodos ativados, e os compostos recalcitantes presentes após a peroxidação e peroxidação catalítica do esgoto sanitário tratado utilizando o catalisador CP.

5.6.2 Material e Métodos

5.6.2.1 Catalisador granular: O catalisador sólido é um compósito comercial de Fe_2O_3 /carvão mineral denominado CP (Carbotrat Premium®), fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A. ($d_p = 0,73\text{-}0,81\text{ mm}$).

5.6.2.2 Agente Oxidante: H_2O_2 (50%, m/v) fornecido pela Degussa (Brasil).

5.6.2.3 Efluente de esgoto sanitário tratado (EST)

O efluente utilizado nos experimentos foi esgoto doméstico tratado (EST) através de lodos ativados foi coletado na Estação de Tratamento de Esgotos Insular, da Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN. A Tabela 5.6.1, apresenta as características médias do efluente utilizado nos experimentos, sendo que a caracterização do mesmo foi realizada segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 5.6.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 - 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 - 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 - 655
DBO_5 (mg de O_2 /L)*	5-10
DQO (mg de O_2 /L)	20 - 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 - 265
Turbidez (FTU)	5 - 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10^4 - 10^5
Condutividade (μS)	700 - 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

5.6.2.4 Procedimento

Para avaliar quais as substâncias encontradas no efluente de esgoto sanitário tratado (EST), foram preparadas amostras do efluente, as quais passaram por diferentes tratamentos conforme apresentado na Tabela 5.6.2.

Tabela 5.6.2: Tratamentos sofridos pelas amostras avaliadas através do LC-MS

Descrição	Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	Concentração do CP (g/L)	Tempo de contato (min.)
EST	-	-	-
EST+ H ₂ O ₂	100	-	60
EST+H ₂ O ₂ +CP	100	10	60

5.6.2.5 Extração em Fase Sólida (SPE)

O cartucho de extração LiChrolut RP-18 (Merck) foi lavado duas vezes com acetona (grau cromatográfico) e metanol, e sequencialmente com água ultrapura (Milli-Q). Em seguida 100 mL da amostra eram filtrados no cartucho.

Os cartuchos contendo as amostras foram então secos com nitrogênio por cerca de 15 minutos e então estocados em refrigeração (4° C) até sua posterior análise.

5.6.2.6 Análise cromatográfica

Foram realizadas análises de Cromatografia Líquida com detector de Espectroscopia de Massa (LC-MS) utilizando o cromatografo Thermo Electron (EUA). Foram utilizados neste trabalho os modos em ESI-MS (\pm). Estas análises foram realizadas na Alemanha na Universidade de Aachen - Institute of Environmental Engineering Environmental Analytical Laboratory.

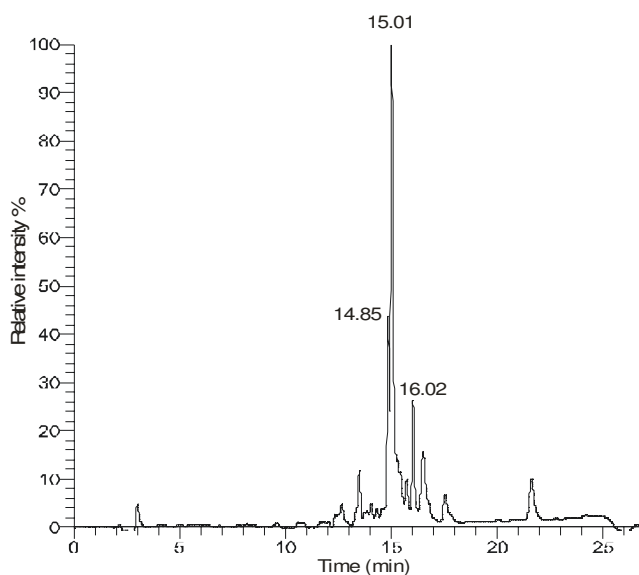
Os resultados obtidos foram avaliados através do programa computacional Xcalibur-Thermo Systems, que apresenta como recurso uma biblioteca interna, a identificação dos contaminantes foi realizada através desta biblioteca, por diferença de massa molecular, rearranjo molecular e contagem de RDB (Ring Double Bond). Sendo que a degradação dos contaminantes foi calculada em função da diferença na quantidade destes antes e após os tratamentos.

5.6.3 Resultados

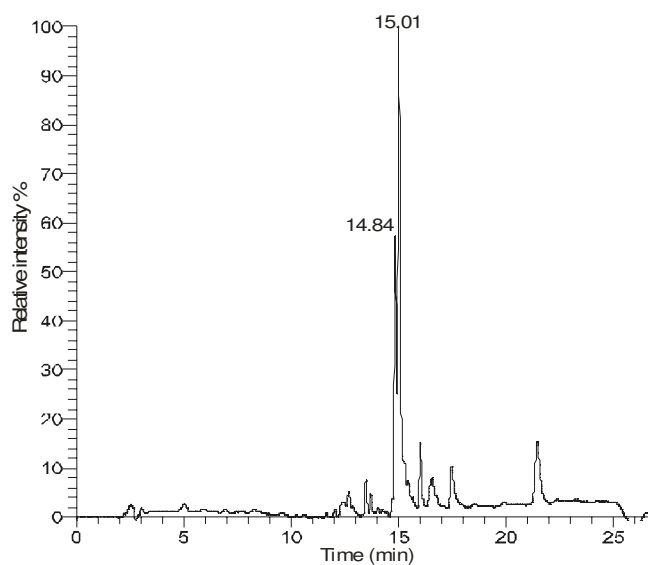
5.6.3.1 Análise de substâncias específicas

Buscando complementar as análises realizadas anteriormente e apresentadas nos seções anteriores, foram identificadas algumas substâncias específicas através do método cromatográfico LC-MS, tendo como objetivo avaliar o efeito causado pelo peróxido de hidrogênio isoladamente sobre alguns compostos recalcitantes, encontrados no efluente de esgoto sanitário tratado, bem como o efeito da peroxidação catalítica sobre estas substâncias.

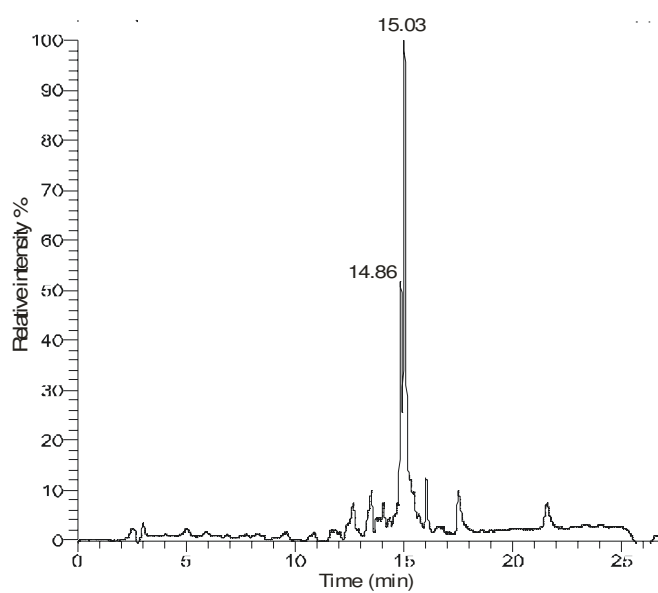
A Figura 5.6.1 (a, b, c) apresenta os resultados da análise cromatográfica para todos os compostos orgânicos encontrados no efluente de esgoto sanitário tratado (EST), após o tratamento do efluente com 100 mg/L de peróxido de hidrogênio e após o processo de peroxidação catalítica utilizando um catalisador CP. Os resultados mostram que houve uma pequena degradação destes poluentes, com formação de subprodutos, visto que o número de picos encontrados no cromatograma do EST é maior do que os obtidos nos demais cromatogramas (b e c).



(a)



(b)



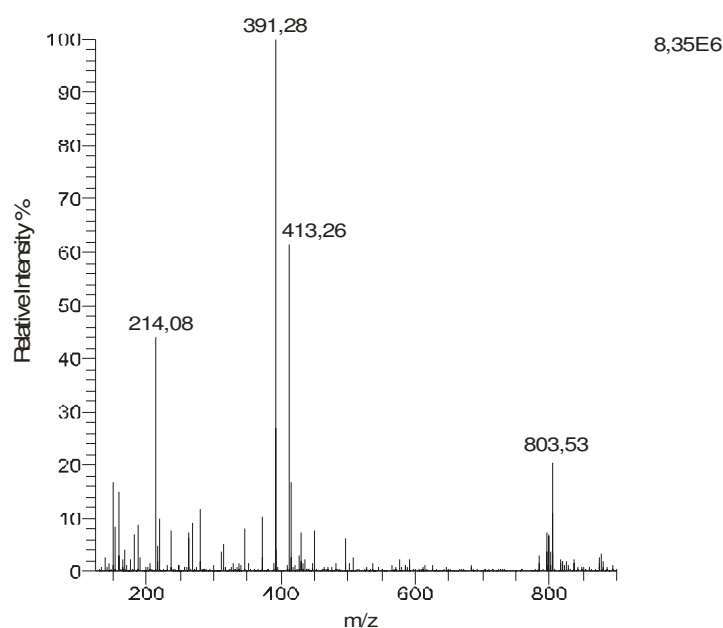
(c)

Figura 5.6.1: LC-MS “total ion current traces” (TIC): (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e (c) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.

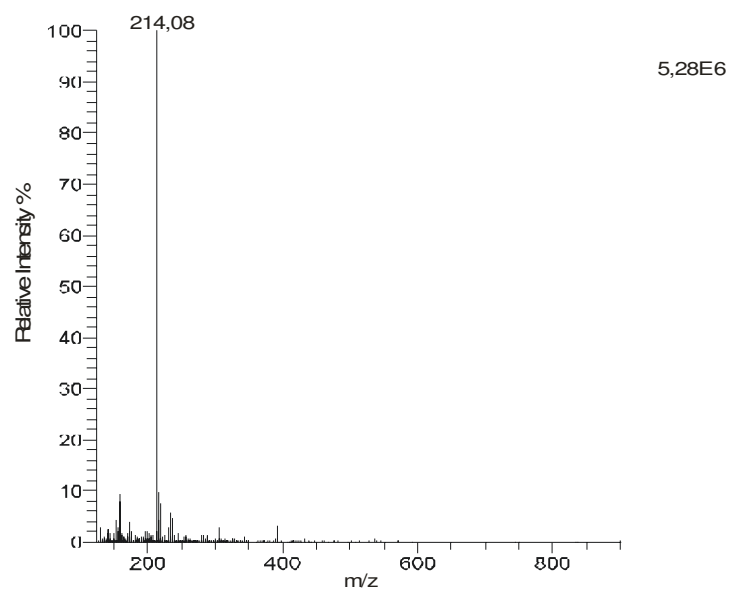
Através dos resultados da análise do efluente é possível verificar a presença de contaminantes de origem farmacêutica no EST, demonstrando a necessidade de um processo adicional de tratamento que combine POAs com O_3 após o tratamento biológico.

Pode se constatar através da análise do espectro de massa (MS) do TIC do EST (Figura 5.6.2) que houve uma degradação de aproximadamente de 36 % dos compostos presentes no efluente quando da utilização do peróxido de hidrogênio na concentração de 100 mg/L (5.6.2 b), sendo este efeito oxidativo acentuado quando da utilização do catalisador CP juntamente com o peróxido de hidrogênio, podendo se chegar a cerca de 44 % de remoção destes poluentes (5.6.2 c).

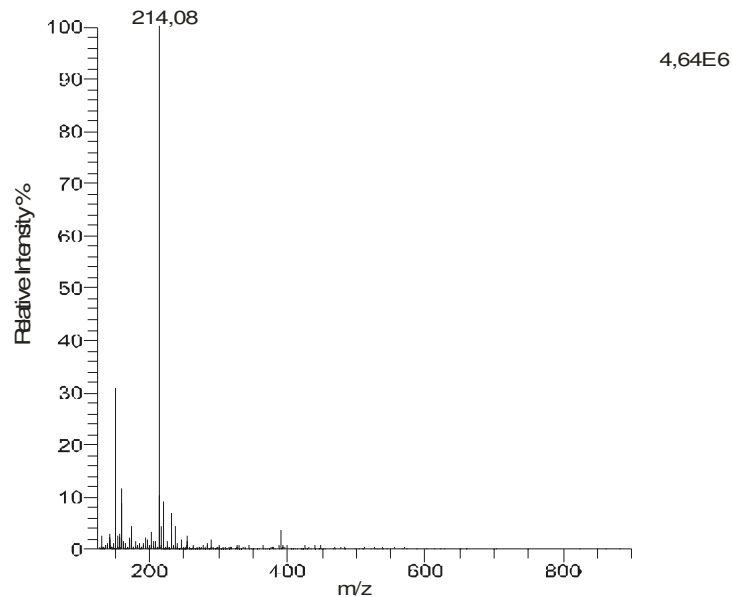
O pico em 214,08 m/z é referente a coluna sendo os demais picos referem-se as contaminantes orgânicos presentes na amostra de EST.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.6.2: Espectro de massa MS do TIC: (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e (c) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.

Além da avaliação genérica realizada através do TIC foram identificados e avaliados alguns compostos de forma isolada presentes nas três amostras analisadas, sendo seus traços mássicos avaliados nos modos em ESI-MS (\pm). Contudo, os quatro compostos apresentados na Figura 5.6.3 identificados no trabalho puderam ter facilmente reconhecidos seus traços mássicos quando da ionização positiva sendo esta a que apresentou menor erro calculado quando da utilização do programa Xcalibur-Thermo Systems para identificação.

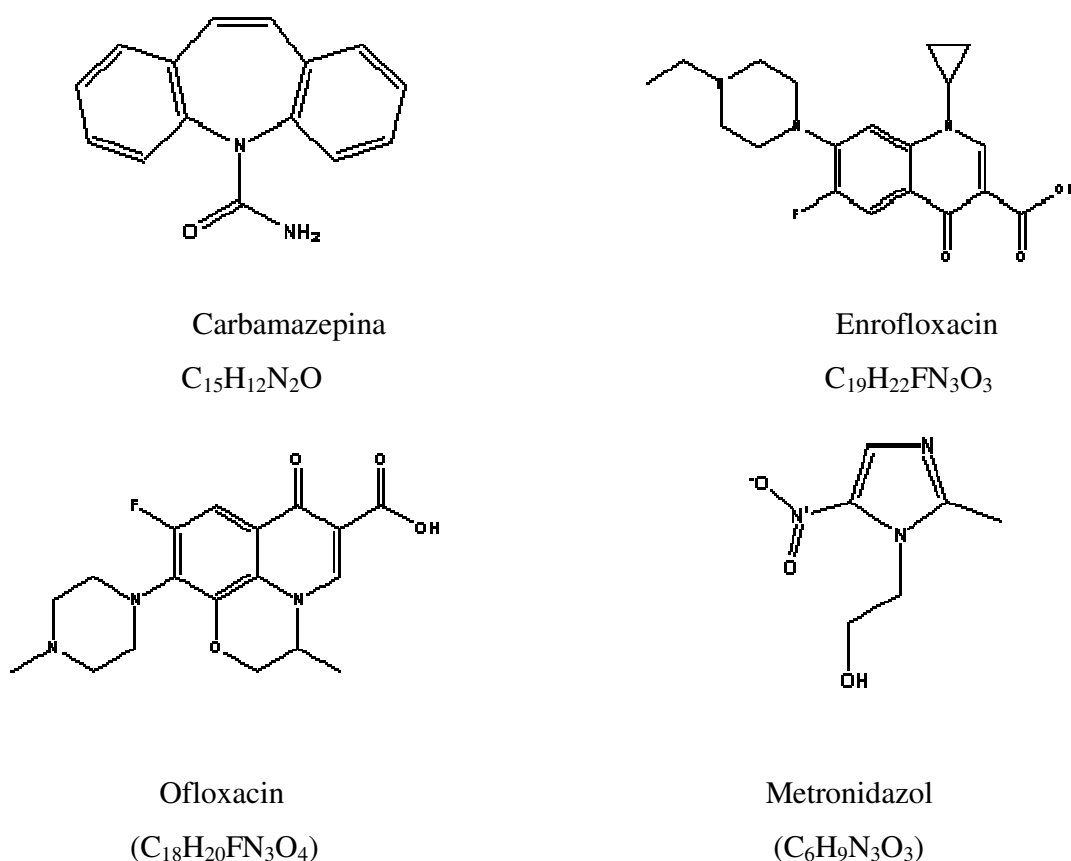
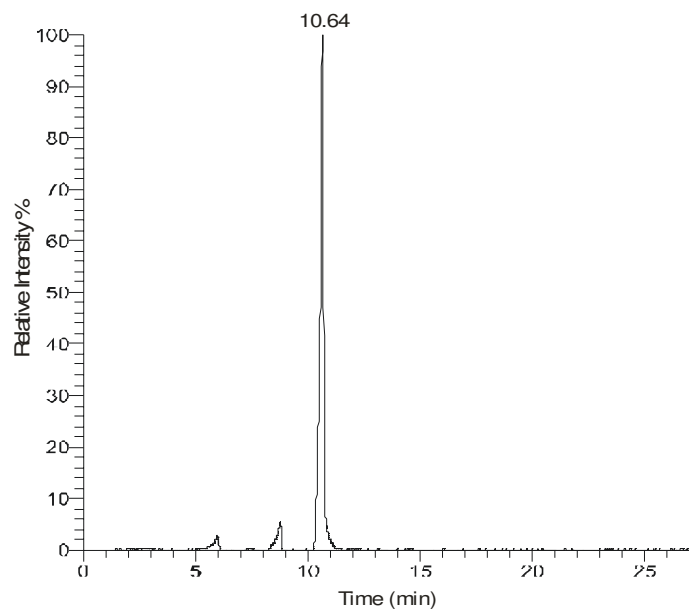
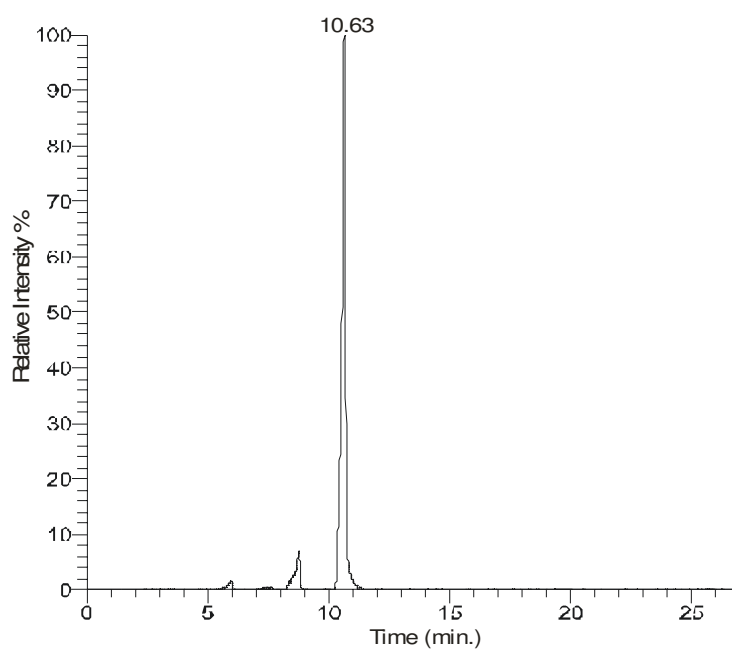


Figura 5.6.3: Estruturas dos compostos identificados (Chem Finder, 2007)

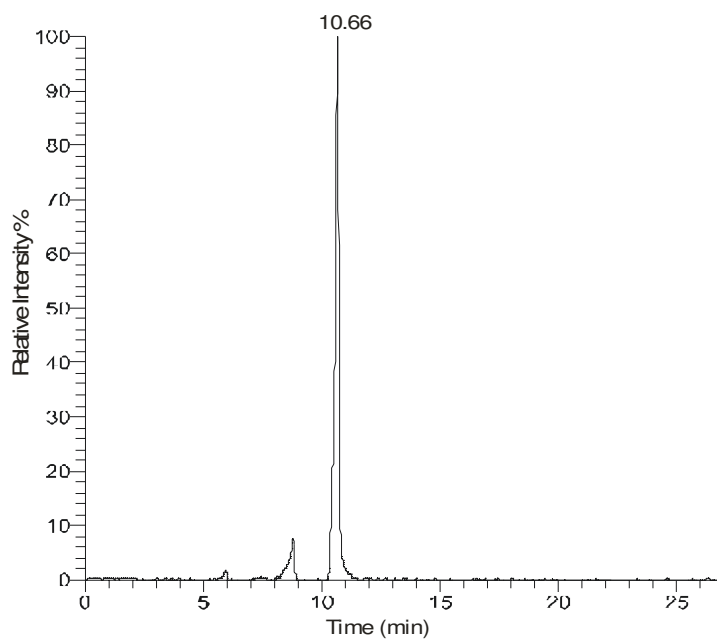
Dentre os compostos persistentes identificados através do cromatograma encontra-se a carbamazepina (Figura 5.6.4) que é uma substância polar conhecidamente utilizada em tratamentos neurológicos sendo um fármaco de difícil degradação (Thompson, 2005; Gebhardt and Schröder, 2007) presente em medicamentos como anticonvulsivos, antidiuréticos e antipsicóticos (Thompson, 2005; Chem Finder, 2007).



(a)

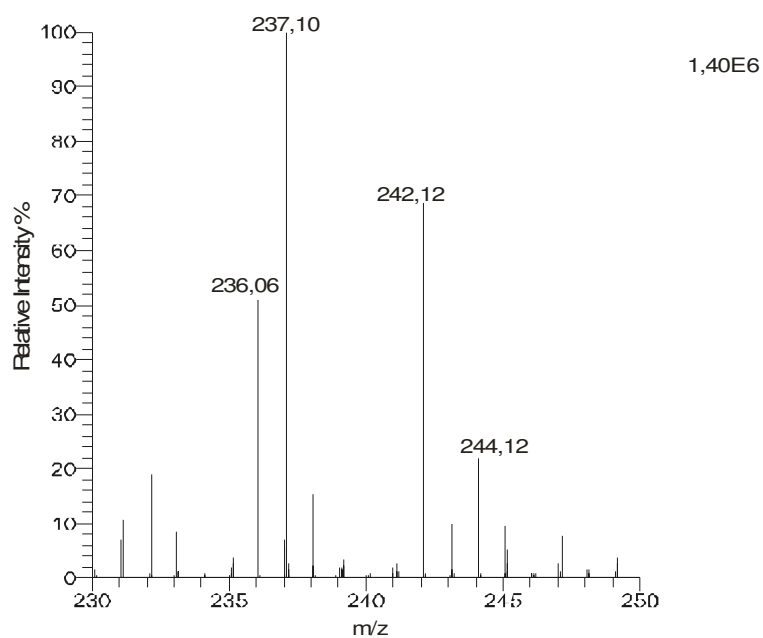


(b)

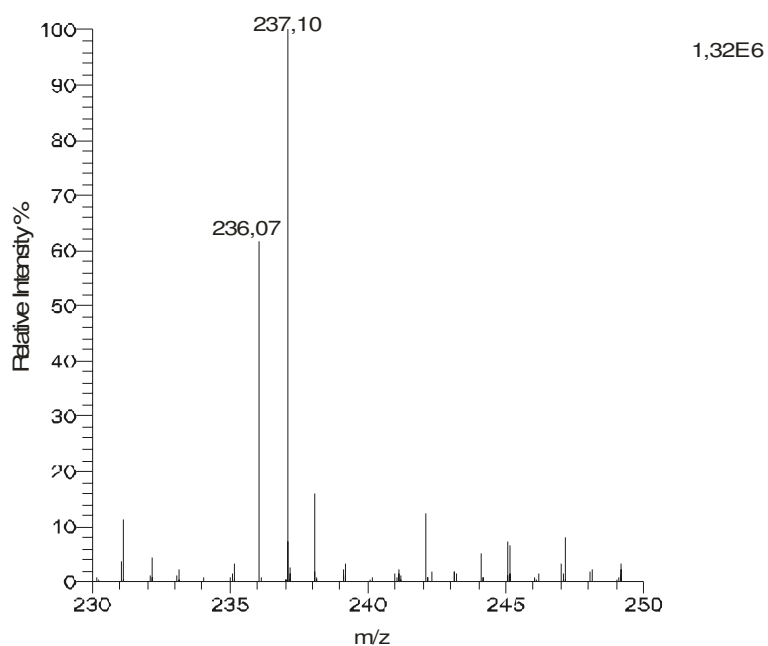


(c)

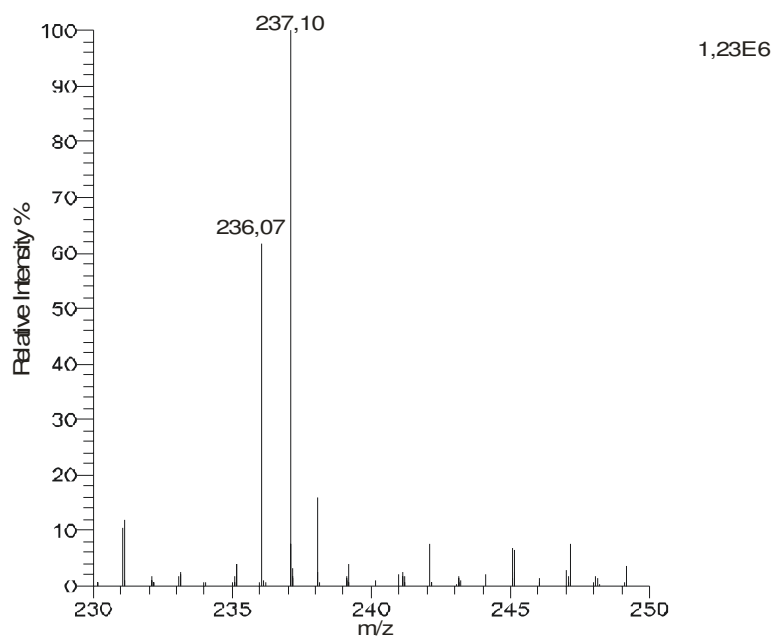
Figura 5.6.4: LC-ESI(+)-MS “total-ion current”, traços mássicos da Carbamazepina extraídos tR = 10,63 min. (EST) (a), EST tratado com 100 mg/L de H₂O₂ (b) (tR =10,63) e EST tratado com 100 mg/L de H₂O₂ e 10 g/L de catalisador CP (c) tR = 10,66 min.



(a)



(b)



(c)

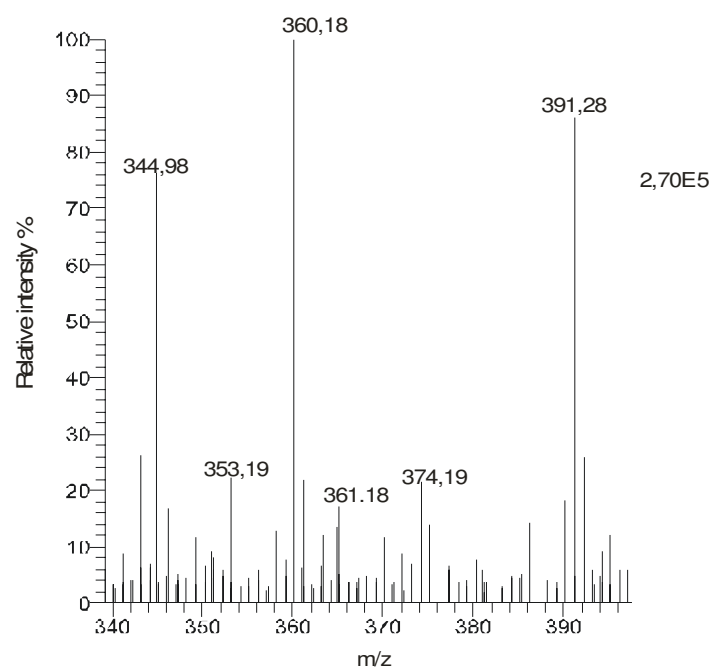
Figura 5.6.5: LC-ESI(+)-MS Espectro de massa do composto Carbamazepina: (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e (c) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.

A carbamezapina não é removida eficientemente através dos tratamentos de efluentes convencionais, tendo uma remoção em torno de 7 a 8%. No caso da carbamazepina comparando-se o resultado obtido no EST (Figura 5.6.4 a) com os demais tratamentos (5.6.4 b,c) observou-se uma degradação de 5,7 % para o tratamento com o peróxido de hidrogênio e de 12 % com a peroxidação catalítica. Dentre os quatro compostos avaliados, a carbamazepina apresentou o menor índice de degradação, demonstrando e reafirmando assim a dificuldade na remoção deste composto persistente presente no EST.

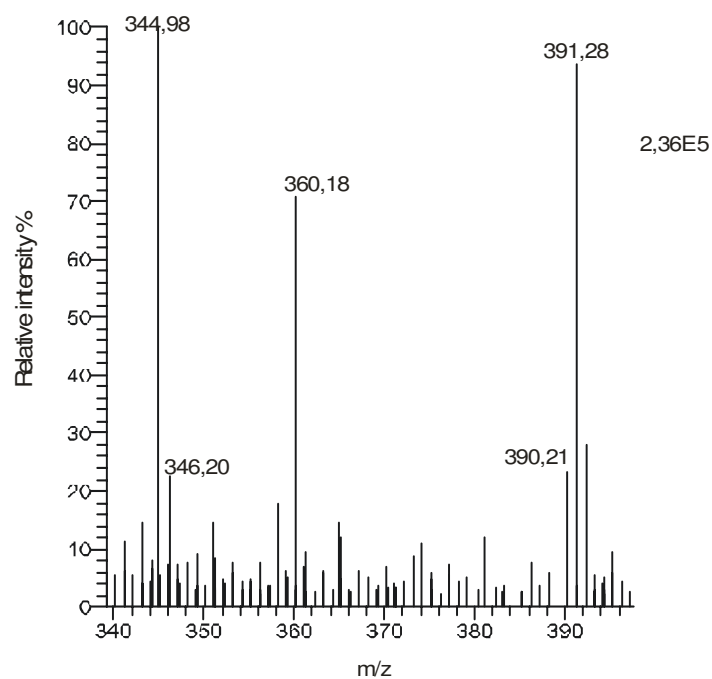
O tempo de retenção da carbamazepina ficou em $t_R = 10,63$ a $10,66$ minutos (5.6.4 a,b e c) o mesmo tempo encontrado por Thompson (2005) para as três amostras avaliadas, sendo o seu pico mássico de 237,10 m/z (Figura 5.6.5 a,b e c).

Dentre os outros compostos identificados no esgoto sanitário tratado (EST) e nas amostras que passaram pelo tratamento com o peróxido de hidrogênio e peroxidação catalítica com o catalisador CP, pode se identificar dois antibióticos da classe das fluoroquinolonas (FQs) o ofloxacin e enrofloxacin (Lindberg et al., 2004). Estes antibióticos são de origem sintética (Golet et al., 2001) utilizados para o tratamento humano e veterinário, a presença deles no esgoto sanitário e em águas superficiais em sua forma biológica ativa (principalmente no ecossistema bacteriano) é bastante preocupante devido a possibilidade de haver o desenvolvimento de espécies bacterianas com resistência aos medicamentos conhecidos atualmente (Turiel et al., 2003; Lindberg et al., 2004).

Os tratamentos utilizados neste trabalho resultaram em uma degradação do poluente ofloxacina e endofloxacina de aproximadamente 12 % com o uso do H_2O_2 , para a peroxidação catalítica houve uma degradação de cerca de 15 % para o ofloxacin e 19 % para o enrofloxacin. O tempo de retenção para o enrofloxacin foi na faixa de 11,80 a 11,87 min., tendo o seu pico identificado em m/z de 360,18 (Figura 5.6.6), este composto também já foi encontrado em águas de rios e córregos no EUA (Thompson, 2005).



(a)



(b)

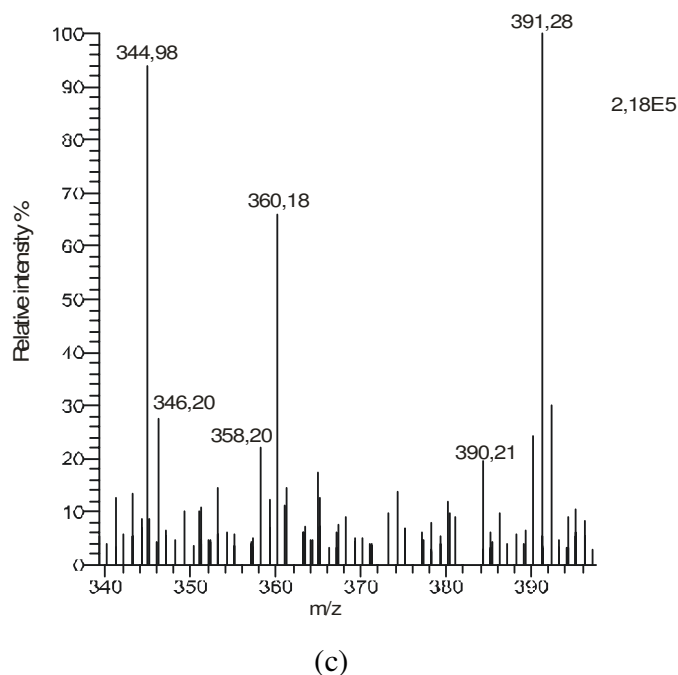
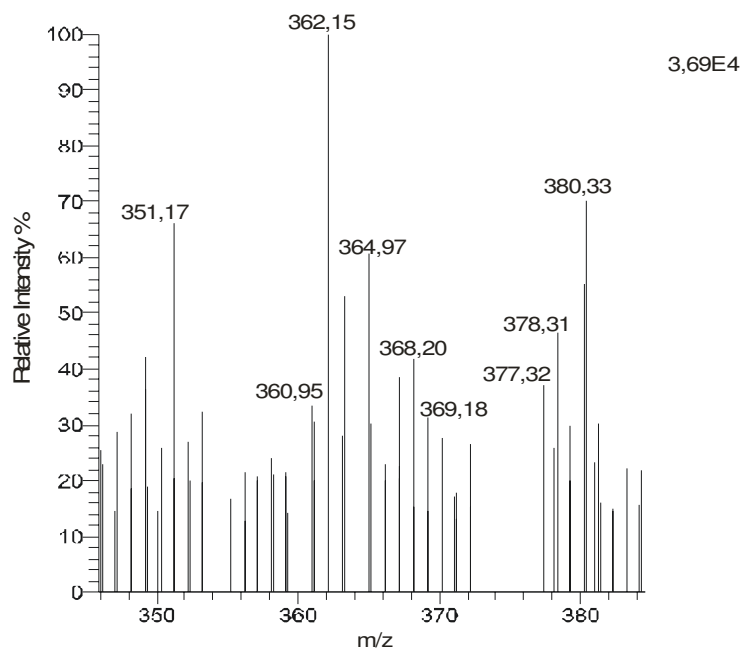


Figura 5.6.6: LC-ESI(+)-MS Espectro de massa do composto Enrofloxacin: (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e (c) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.

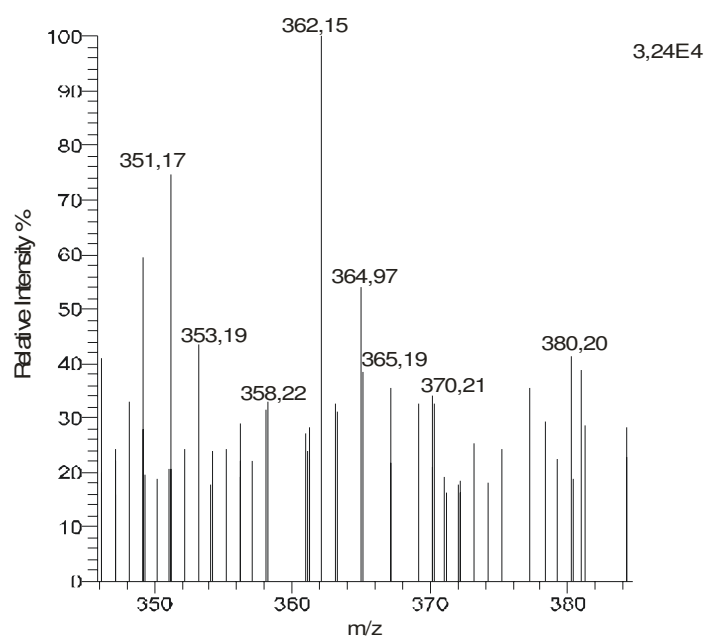
Em meio à classe dos antibióticos sintéticos as drogas antibacterianas conhecidas como fluoroquinolonas são as mais importantes utilizadas atualmente, sendo que a maior parte do seu complexo ativo é excretado através da urina de forma inalterada. Menos de 25 % destes medicamentos é metabolizado o restante acaba alcançando o meio ambiente através da rede coletora de esgoto (Golet et al., 2001). O antibiótico ofloxacin faz parte desta classe de medicamentos, tem sido amplamente estudado devido à sua vasta aplicabilidade no tratamento de doenças causadas por bactérias, sendo citado em diversos trabalhos que avaliam a sua presença em efluentes de origem doméstica, hospitalar e em águas superficiais (Golet et al., 2001; Lindberg et al., 2004; Castiglioni et al., 2005; Tuerk et al., 2006).

O ofloxacin está entre os antibióticos sintéticos de largo espectro antibacteriano utilizados no tratamento de doenças pulmonares, do trato urinário e cutâneas (RxList, 2007). As análises realizadas nas amostras do EST antes e após os tratamentos mostraram

um tempo de retenção para o ofloxacin de $t_R = 8,86$ a $8,93$, sendo seu m/z de $362,15$ (Figura 5.6.7).



(a)



(b)

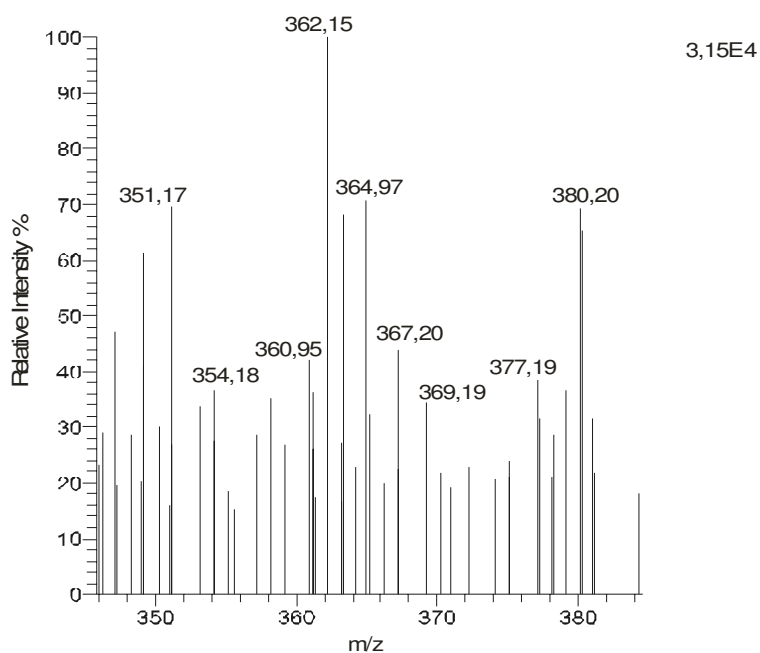
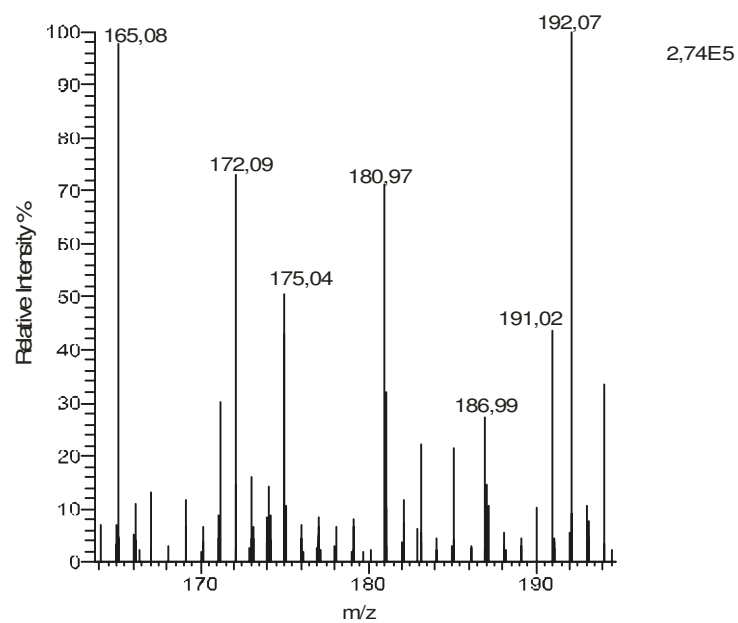
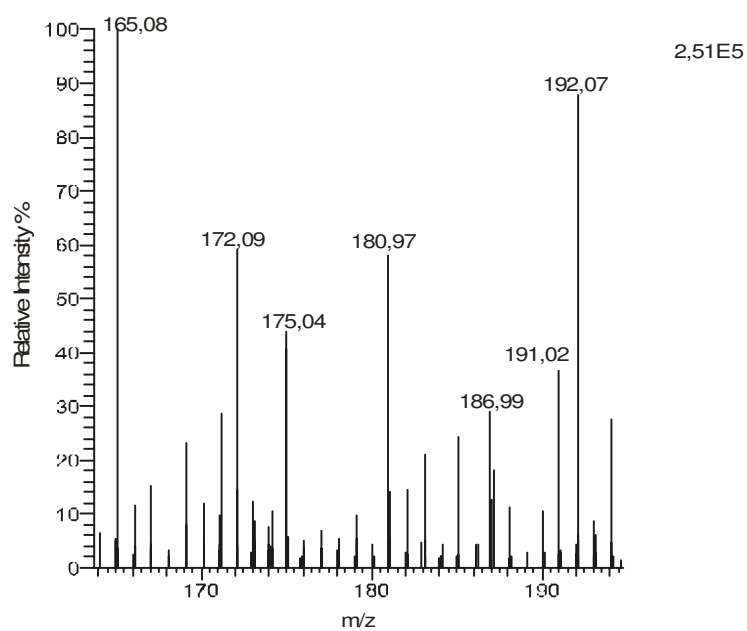


Figura 5.6.7: LC-ESI(+)-MS Espectro de massa do composto Ofloxacin: (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e (c) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.

O medicamento metronidazol utilizado como antiprotozoário, anti-helmíntico e antibiótico (Chem Finder, 2007), que apresenta como princípio ativo o metronidazol também foi encontrado nas três amostras avaliadas neste trabalho. Segundo Thompson (2005) este princípio ativo também foi identificado no efluente sanitário da Espanha na concentração de 9400 ng L^{-1} .



(a)



(b)

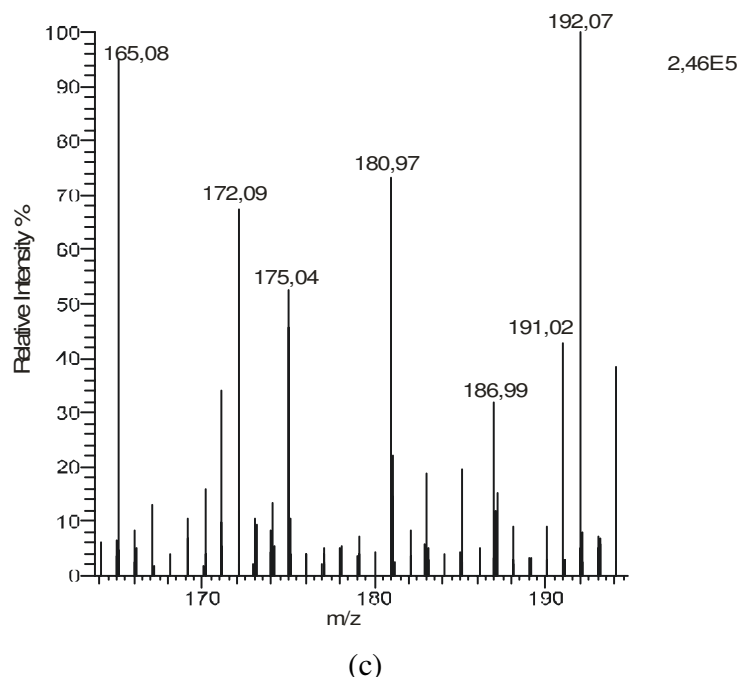


Figura 5.6.8: LC-ESI(+)-MS Espectro de massa do composto metronidazol (Flagyl): (a) efluente de esgoto sanitário tratado (EST), (b) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e (c) EST tratado com 100 mg/L de H_2O_2 e 10 g/L de catalisador CP com tempo de contato de 60 minutos.

O metronidazol como os demais compostos identificados nas amostras é uma substância de origem farmacêutica. A degradação deste composto persistente foi de 8,4 % para o tratamento com o H_2O_2 e de cerca de 10% com a peroxidação catalítica. O tempo de retenção para o metronidazol foi de $t_R = 7,40$ a $7,47$, o mesmo foi identificado nas três amostras, o pico de m/z foi de 172,09 (Figura 5.6.8).

Como pode-se observar através dos resultados os compostos de origem farmacêutica são de difícil degradabilidade, sendo encontrados com facilidade em efluentes secundários, demonstrando assim a inabilidade dos processos convencionais na remoção destes contaminantes, evidenciando, portanto, a necessidade de se desenvolverem novas tecnologias como os processos em que se utilizam dos POAs juntamente com outras técnicas para possibilitar a remoção eficiente destes poluentes persistentes, visto que algumas pesquisas já têm mostrado bons resultados na remoção destas substâncias utilizando estes processos híbridos (Gebhardt and Schröder, 2007). O presente trabalho não

avaliou os possíveis metabólitos formados a partir da degradação oxidativa dos contaminantes identificados.

5.6.4 Conclusão

Os resultados obtidos através das análises cromatográficas mostraram a presença de contaminantes recalcitrantes no esgoto sanitário tratado, compostos estes de origem farmacêutica como o anticonvulsivo carbamazepina, o vermífugo metronidazol, os antibióticos sintéticos ofloxacina e enrofloxacina (uso veterinário) que fazem parte da classe das fluoroquinolonas, demonstrando assim a incapacidade do tratamento convencional de lodos ativados na remoção destes compostos. Os resultados mostraram a dificuldade dos processos de peroxidação e peroxidação catalítica utilizando o catalisador CP administrados ao efluente de esgoto sanitário tratado, em degradar estes contaminantes, obtendo-se baixos níveis de oxidação dos mesmos.

5.6.5 Referências Bibliográficas

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

BATT, A. L.; BRUCE, I. B.; AGA, D. S., (2006). Evaluating the vulnerability of surface water to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environmental Pollution*, v. 142, p. 295-302.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; CALAMARI, D.; FANELLI, R.; ZUCCATO, E., (2005). A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters. *J. of Chromatography A*, v. 1092, p. 206-215.

Chem Finder (2007). <http://chemfinder.cambridgesoft.com/> site acessado em novembro de 2007.

GEBHARDT, W.; SCHRÖDER H., (2007). Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. of Chromatography A*, v.1160, p. 34–43.

GOLET, E. M.; ALDER, A. C.; HARTMANN, A.; TERNES, T. A.; GIGER, W., (2001). Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. *Anal. Chemistry*, v. 73, p. 3632-3638.

LINDBERG, R.; JARNHEIMER, P.A.; OLSEN, B.; JOHANSSON, M.; TYSKLIND, M., (2004). Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*, v. 57, p. 1479-1488.

PETROVIC', M.; GONZALEZ S.; BARCELO D., (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, No. 10, p. 685-696.

RENEW, J. E.; HUANG, C. H., (2004). Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *J. of Chromatography A*, v. 1042, p. 113-121.

RxList – The internet drug index (2007). www.rxlist.com/cgi/generic/oflox.htm - site acessado em novembro de 2007.

THOMPSON, A., (2005). The fate and removal of pharmaceuticals during sewage treatment. *Tese de doutorado*. Cranfield University.

TUERK, J.; REINDERS, M.; DREYER, D.; KIFFMEYER, T. K.; SCHMIDT, K. G.; KUSS, H. M., (2006). Analysis of antibiotics in urine and wipe samples from environmental and biological monitoring – comparison of HPLC with UV-, single MS- and tandem MS-detection. *J. of Chromatography B*, v.831, p. 72-80.

TURIEL, E.; BORDIN, G.; RODRÍGUEZ, A. R., (2003). Trace enrichment of (fluoro) quinolone antibiotics in surface waters by solid-phase extraction and their determination by liquid chromatography ultraviolet detection. *J. of Chromatography A*, v. 1008, p. 145-155.

5.7 Filtração adsortiva/oxidativa do esgoto sanitário tratado e efluente sintético contendo *Escherichia coli* ATCC-25922

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a inativação da bactéria *Escherichia coli* e de coliformes totais presentes no esgoto doméstico através do processo combinado de filtração adsortiva e oxidação catalítica, utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio durante o processo de filtração. A eficiência da oxidação antes do processo de filtração (em fase homogênea) e após o processo de filtração foi investigada. O meio granular utilizado foi um compósito de FexOy/carvão mineral e o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na inativação bacteriana foi avaliado. Os resultados mostraram que a remoção de células bacterianas via filtração adsortiva e oxidação catalítica é resultado da barreira física oferecida pelo leito granular e do efeito oxidativo oferecido pelo H₂O₂, e depende da concentração do peróxido de hidrogênio. A formação dos radicais hidroxil na superfície do sólido aumenta o potencial oxidativo do meio reacional, aumentando a eficiência da desinfecção.

Palavras chave: oxidação catalítica, filtração adsortiva, coliformes totais, óxido de ferro.

5.7.1 Introdução

A filtração granular é um processo bastante comum de tratamento de água potável e de águas residuárias por remover partículas em suspensão e reduzir a concentração de microorganismos patogênicos presentes nestas águas (Redman et al., 2001). Contudo, a remoção dos microorganismos através da filtração granular isoladamente não é um processo efetivo, pois não é eficiente na desinfecção destas águas, fator este limitante à implementação das técnicas de reuso.

Estudos desenvolvidos na região do Kwuait mostram a eficiência e a superioridade do tratamento terciário com filtros de areia se comparado ao tratamento secundário tradicional, sendo o processo de filtração eficiente na remoção e inativação de bactérias e

vírus patogênicos, facilitando o processo de desinfecção. Desta forma, a utilização do tratamento terciário com filtros de areia resultou em um melhoramento expressivo da qualidade das águas residuárias independente das variações sazonais do efluente, possibilitando assim a reutilização destas águas para a irrigação (Hamoda et al., 2004, Lubello et al., 2004).

A utilização do processo de filtração em leito granular juntamente com o processo de peroxidação catalítica utilizando como agente oxidante primário o H_2O_2 surge como uma alternativa para a remoção das células bacterianas presentes no efluente de esgoto tratado, tornando desnecessária a pós-desinfecção destas águas após o processo de filtração. A peroxidação catalítica é um processo oxidativo avançado (POA) baseado na decomposição do peróxido de hidrogênio com formação de radicais $^*\text{OH}$ e hidroperóxil (HO_2^*), agentes oxidantes secundários com alto potencial de oxidação. A eficiência do processo depende da taxa de geração destes radicais livres juntamente com o tempo de contato dos radicais com o contaminante ou as moléculas a serem oxidadas (Gogate e Pandit, 2004b).

Este trabalho avalia o processo de filtração adsortiva utilizado juntamente à oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio, o efeito isolado do processo de filtração e a utilização da oxidação homogênea antes e após a filtração adsortiva na remoção dos contaminantes presentes no esgoto sanitário e na inativação de células microbianas.

5.7.2 Material

5.7.2.1 Catalisador granular: O material granular utilizado no preenchimento das colunas de filtração foi o carvão mineral recoberto com óxido de ferro CP (Carbotrat Premium®) fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A., com $\text{dp} = 0,73 - 0,81$ mm (Moreira et al. INPI, 2004).

5.7.2.2 H_2O_2 : O agente oxidante utilizado foi H_2O_2 (solução de 50%, m/v) fornecido pela Degussa (Brasil). A faixa de concentrações de peróxido de hidrogênio avaliada neste trabalho variou de 25 a 100 mg/L. Para evitar que ocorresse a diluição do efluente com a adição do H_2O_2 , utilizou-se em todos os experimentos soluções de H_2O_2 de concentrações

conhecidas, para que a quantidade de H_2O_2 adicionada ao volume de efluente não ultrapassasse 8% volume total.

Paralelamente aos experimentos com peróxido de hidrogênio, foram realizados experimentos em coluna sem a adição deste agente oxidante buscando avaliar apenas o efeito isolado da filtração adsortiva na eficiência do tratamento.

5.7.2.3 Efluente de Esgoto Sanitário tratado (EST)

O efluente utilizado nos experimentos foi esgoto doméstico tratado através do processo biológico de lodos ativados, coletado na Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN. A Tabela 5.7.1 mostra as características médias do efluente utilizado nos experimentos, sendo que a caracterização do mesmo foi realizada segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 5.7.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 – 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 – 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 – 655
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)*	5-10
DQO (mg de O ₂ /L)	20 – 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 – 265
Turbidez (FTU)	5 – 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10⁴ - 10⁵
Condutividade (μS)	700 – 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

5.7.2.4 Efluente Sintético

O efluente sintético utilizado foi inoculado com bactéria *Escherichia coli* – ATCC 25922, bactéria gram-negativa anaeróbia facultativa. Esta cepa foi mantida em tubos inclinados com ágar nutriente (Merck) e peptona de carne (Merck) sob refrigeração (4°C).

O efluente sintético foi preparado de acordo com o proposto por Watts et al. (2003). As bactérias foram removidas do refrigerador e então inoculadas em erlemeyeres de 500

mL, contendo uma solução nutritiva de 8 g/L de peptona e 1 g/L de glicose. Estes foram então incubados em shaker a 35°C por 24 horas a 150 rpm. A biomassa suspensa foi colhida por centrifugação a 167xg e ressuspendida em 0,2 L de solução de peptona, sendo então realizadas as diluições necessárias para a obtenção do efluente nas condições desejadas.

5.7.3 Métodos

5.7.3.1 Tratamento oxidativo em leito fixo - Efluente Sintético (*Escherichia coli* ATCC-25922)

Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro (diâmetro= 3,8 cm, altura do leito= 20 cm e volume do leito= 226,82 cm³). Em sistemas de fluxo descendente (FDD), com tempo de residência total de 10 minutos (Tabela 5.7.2), utilizando um efluente sintético contendo a bactéria *Escherichia coli* ATCC-25922.

Tabela 5.7.2: Experimentos em coluna com e sem peróxido de hidrogênio

Meio Granular	Escoamento	Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	Porosidade do leito	Massa (g)	Altura de cada fração (cm)	Vazão (mL/min)	Efluente
CP	FDD	0	0,45	193	20	10,2	sintético
CP	FDD	25	0,45	6747,98	45	366	EST
CP	FDD	50	0,45	6747,98	45	366	EST
CP	FDD	75	0,45	6747,98	45	366	EST
CP	FDD	100	0,45	6747,98	45	366	EST
CP	FDD	100	0,45	193	20	10,2	sintético

5.7.3.2 Tratamento oxidativo do esgoto sanitário tratado (EST) em leito fixo

Os experimentos com o esgoto sanitário tratado (EST) através do processo de lodos ativados foram realizados em uma coluna de poli(cloreto de vinila) (PVC) com as seguintes características: diâmetro= 15 cm, altura do leito= 45 cm, volume do leito= 7952,16 cm³. Foi usado o escoamento descendente de filtração, com um tempo de residência de 10

minutos. A Figura 5.7.1, o esquema dos experimentos em leito fixo. As condições experimentais são detalhadas na Tabela 5.7.2.

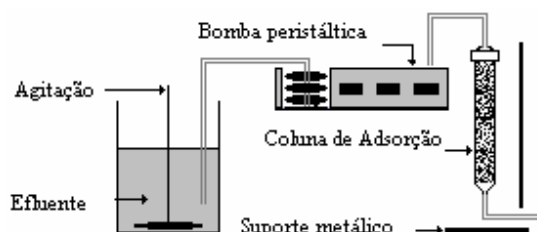


Figura 5.7.1: Representação esquemática do sistema (FDD – filtração em fluxo descendente).

5.7.3.3 Avaliação da barreira física do leito granular juntamente com a oxidação catalítica na remoção de Coliformes Totais

Foram realizados testes experimentais em coluna de leito fixo de poli (cloreto de vinila) (PVC) (características da coluna descritas no item 5.7.3.2), os ensaios foram conduzidos de acordo com as condições experimentais mostradas na Tabela 5.7.3, em fluxo descendente, onde o efluente juntamente com a solução de H_2O_2 com concentração de 100 mg/L, ficaram em recirculação por um período total de 70 minutos, com tempo de residência de 10 minutos por passagem. Como constituinte do leito foi utilizado o compósito recoberto com óxido de ferro (CP) e em um segundo experimento a areia.

Tabela 5.7.3: Características dos experimentos cinéticos em leito fixo

Meio	Porosidade (ϵ)	Vazão (mL/min.)	Tempo de Residência (min.)
Compósito granular (CP)	0,45	366,0	10
Areia	0,48	378,8	10

5.7.3.4 Filtração e Oxidação não simultânea

A filtração e oxidação não simultânea foi avaliada para medir a eficiência de cada tratamento isoladamente. Foram realizados os tratamentos de filtração adsortiva seguido de

oxidação e oxidação seguida da filtração adsortiva. Em ambos os casos, o tempo de residência no interior do reator para o tratamento oxidativo foi de 10 minutos. O leito foi constituído do catalisador recoberto com óxido de ferro (CP), sendo utilizada a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 100 mg/L.

Para a realização do experimento de filtração adsortiva seguido de oxidação, o efluente juntamente com a solução de H_2O_2 percolou na coluna, sendo que um tanque de mistura foi acoplado à saída para a posterior oxidação. No experimento de oxidação seguida de filtração o tanque de mistura foi acoplado antes da entrada da coluna de filtração.

5.7.4 Resultados

5.7.4.1 Tratamento oxidativo em leito fixo - Efluente Sintético (*Escherichia coli* ATCC-25922)

A Figura 5.7.2 compara os resultados da redução da contagem de *Escherichia coli* dos processos de filtração e filtração e simultânea oxidação. Observa-se que a filtração/adsorção é responsável por cerca de 70 a 85% da retenção de *E. coli* no leito constituído de CP e a eficiência do processo aumenta para aproximadamente 95% no processo simultâneo de filtração/adsorção/oxidação.

O efeito oxidativo do peróxido de hidrogênio em *E. coli* é também discutido nesta tese em detalhe, no item 5.4. Para elucidar se o aumento da eficiência de retenção de *E. coli* é devido aos processos isolados de filtração/adsorção e oxidação ou se há sinergismo entre os processos, foram também realizados testes de filtração/adsorção e posterior oxidação, bem como oxidação e posterior filtração/adsorção.

Os aspectos que envolvem o processo combinado filtração adsortiva + oxidação serão discutidos no item 5.10, sendo neste item apresentados os resultados do processo combinado no tratamento de esgoto sanitário (EST).

O número de volume de leito é calculado através da relação do volume total de efluente tratado pelo volume do leito e sua porosidade (Equação 5.7.1), com tempo de residência dentro do reator de 10 minutos.

$$N_{VL} = \frac{V_T}{\varepsilon \times V_{leito}} \quad (5.7.1)$$

Onde:

N_{VL} = números de volume de leito é o número de vezes em que o líquido atravessa o leito granular

V_T = volume total de efluente tratado

V_{leito} = volume do leito granular

O tempo de residência refere-se ao tempo que o efluente a ser tratado levará para percolar toda a extensão do leito filtrante, nada mais é que a relação entre o volume de espaços vazios no leito e a vazão utilizada na filtração (Equação 5.7.2).

$$T_r = \frac{V_{vazios}}{Q} \quad (5.7.2)$$

Onde:

T_r = tempo de residência do líquido no interior do leito

V_{vazios} = volume de espaços vazios no interior do leito granular

Q = vazão utilizada no processo

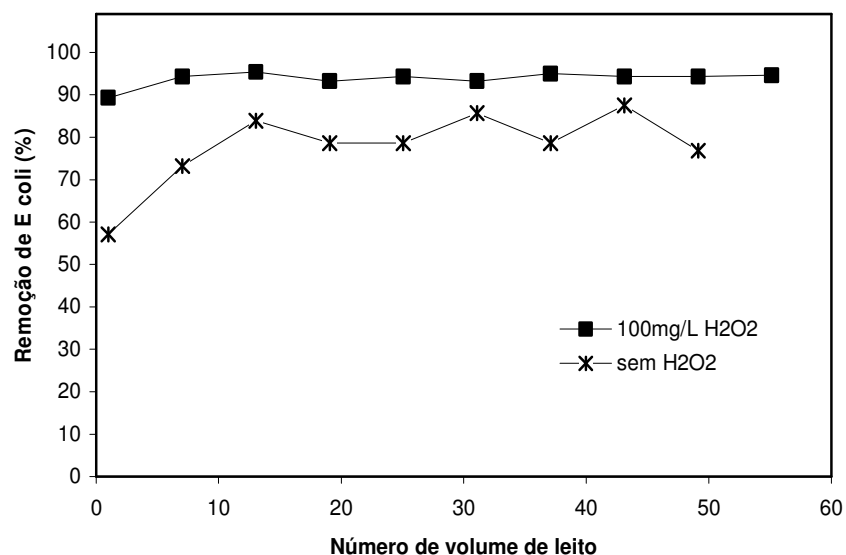


Figura 5.7.2: Remoção de *Escherichia coli* ATCC-25922 em leito fixo de CP com (concentração de H_2O_2 100 mg/L) e sem adição de H_2O_2 (tempo de residência = 10 minutos).

A Figura 5.7.2 apresenta os resultados obtidos durante a filtração adsorptiva/oxidativa utilizando o peróxido de hidrogênio (100 mg/L) e em um segundo experimento somente a filtração adsorptiva do efluente sintético, em função do número de volumes do leito que representa o número de ciclos de filtração, com tempo de residência de 10 minutos, calculados através da relação do volume total de efluente tratado pelo volume do leito e sua porosidade.

A destruição de microrganismos e eficiência da desinfecção é dependente do tipo e concentração do oxidante, e está também relacionada à turbidez da água. Tem sido demonstrado que a turbidez do meio, ou seja a presença de particulados pode interferir diretamente no processo de desinfecção dos microrganismos (Williams et al., 2007). Assim, mesmo que os resultados mostrados na Figura 5.7.2 indiquem que o processo avaliado neste trabalho seja promissor, o consumo de peróxido de hidrogênio pode ser maior em efluentes reais, pois compostos dissolvidos podem consumir o oxidante e competir com o processo de desinfecção. Por esta razão, os estudos posteriores foram realizados com o esgoto doméstico tratado (EST), de modo a que seja possível avaliar os aspectos competidores e interferentes da desinfecção.

5.7.4.2 Filtração adsorptiva e simultânea oxidação do esgoto sanitário tratado (EST) em leito fixo

A adição de peróxido de hidrogênio ao esgoto sanitário tratado foi avaliada como forma de desinfecção e oxidação de compostos dissolvidos, sendo analisado o efeito de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio na remoção da cor, turbidez, DQO e remoção de coliformes totais presentes no efluente, o tempo de residência utilizado em todos os experimentos 10 minutos.

Remoção de turbidez

A turbidez pode ser usada como parâmetro indicador da eficiência do tratamento, e encontra respaldo em estudos que associam a remoção de sólidos suspensos a de microrganismos. Assim, as normas mundiais para água de consumo têm-se tornado

progressivamente mais restritivas para os limites da turbidez da água filtrada (Teixeira et al. 2004).

A Figura 5.7.3 apresenta os resultados obtidos durante a filtração adsortiva/oxidativa utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio em função do número de volume do leito que representa o número de ciclos de filtração, com tempo de residência de 10 minutos, calculados através da relação do volume total de efluente tratado pelo volume do leito e sua porosidade.

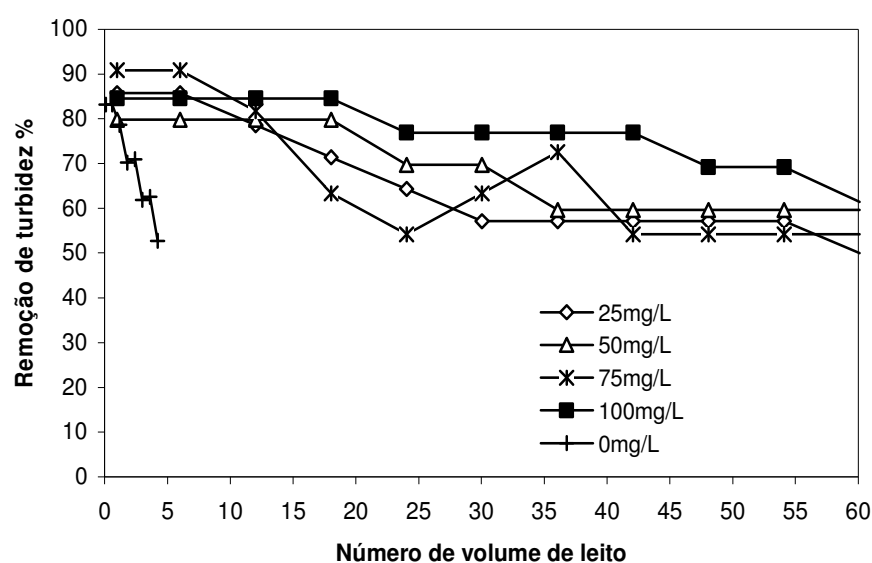


Figura 5.7.3: Remoção da Turbidez (FTU) em função de diferentes concentrações de H_2O_2 , com tempo de residência de 10 minutos.

Observou-se remoção de 90 a 80% nas primeiras horas de filtração em todos os experimentos. Após este período de filtração, constatou-se uma queda gradativa na remoção dos sólidos suspensos chegando em torno de 50% ao final do processo (Figura 5.7.3). É possível também observar que mesmo a adição de pequena concentração de peróxido de hidrogênio aumenta a remoção de turbidez, que se mantém estável por longo tempo. A queda na remoção da turbidez pode estar associada à saturação do leito granular, bem como a formação de caminhos preferenciais no leito de carvão e estes fenômenos indesejáveis tornam-se menos importantes, mesmo utilizando baixas concentrações de peróxido de hidrogênio.

Remoção de cor

Os resultados referentes à remoção de cor através do processo de filtração adsortiva e oxidação com peróxido de hidrogênio, são mostrados na Figura 5.7.4.

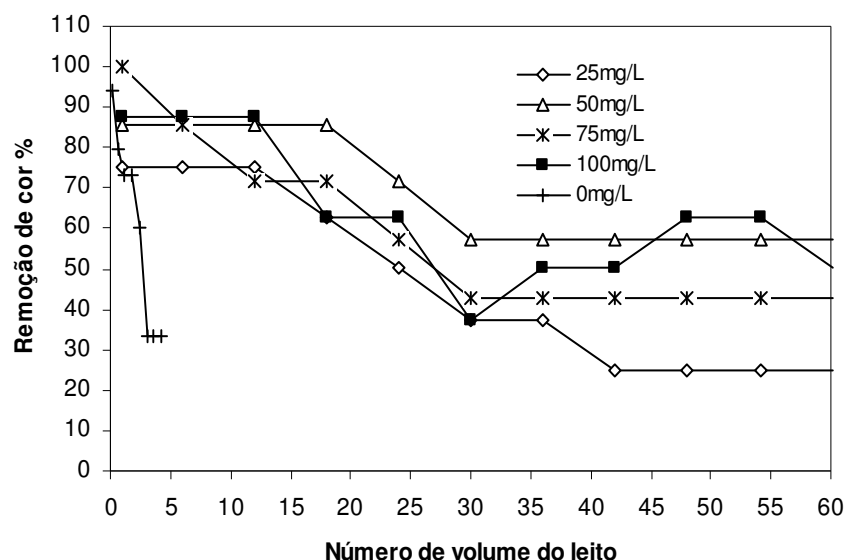


Figura 5.7.4: Remoção da Cor (mg/L Pt Co) em função de diferentes concentrações de H_2O_2 , com tempo de residência de 10 minutos.

A remoção de cor encontrou-se na faixa de 100 a 60% nas primeiras 4 horas de filtração nos diferentes experimentos e diminui com a quantidade de efluente tratado. Após o tratamento de 25 volumes de poros observou-se uma pequena variação na remoção dos sólidos dissolvidos. Comparando-se estes resultados com os da filtração percebe-se uma diferença expressiva, indicando a ação oxidativa do peróxido de hidrogênio sobre os sólidos dissolvidos presentes no efluente.

Remoção da DQO

A remoção da demanda química de oxigênio em função do volume tratado é mostrada na Figura 5.7.5. Uma remoção de DQO, na ordem de 60 a 50% foi medida na primeira hora de filtração, sendo uma exceção o experimento com maior concentração de

peróxido de hidrogênio onde a remoção de 67% foi mantida nas 3 primeiras horas de filtração adsortiva. Contudo, a remoção de DQO tende a diminuir no decorrer de todos os experimentos podendo chegar a 0%. Entretanto, assim como a remoção de cor e turbidez, o processo simultâneo de filtração adsortiva e oxidação é muito mais eficiente do que a filtração adsortiva, no que se refere à estabilidade operacional. Os valores de DQO apresentados na figura 5.7.5, estão corrigidos descontado-se o valor referente a interferência do peróxido de hidrogênio na análise.

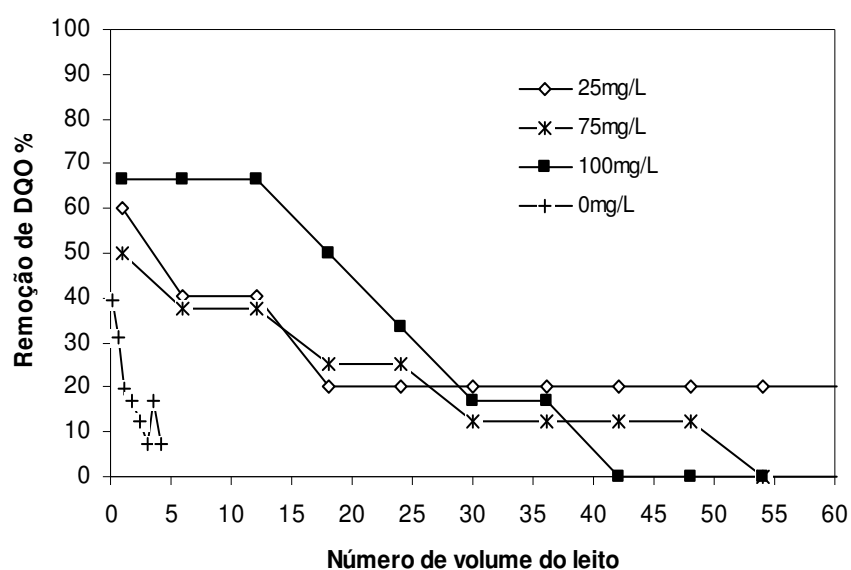


Figura 5.7.5: Remoção da DQO ($mg\ O_2/L$) em função de diferentes concentrações de H_2O_2 , com tempo de residência de 10 minutos.

Remoção de Coliformes totais

As Figuras 5.7.6 e 5.7.7 mostram os resultados obtidos para a contagem e remoção de coliformes totais presentes no EST em função da concentração do agente oxidante peróxido de hidrogênio. Os melhores resultados obtidos na remoção de coliformes totais foram alcançados quando da utilização da concentração de 100 mg/L de H_2O_2 .

Do ponto de vista econômico não é vantajoso utilizar concentrações de peróxido de hidrogênio superiores a 100 mg/L, como será discutido no item 5.10. Entretanto, estudos posteriores (item 5.10) realizados neste trabalho utilizando uma unidade piloto de filtração demonstraram que quando se trabalha em condições em escala real 100 mg/L de peróxido

de hidrogênio, não são suficientes para se chegar às características necessárias para o reuso destas águas propostas no trabalho, sendo necessário se operar com concentrações na faixa de 250 mg/L de H_2O_2 (Vargas et al., 2007).

Desta forma deve-se avaliar a relação custo benefício e principalmente quais as características desejadas na água a ser reutilizada, visto que, diferentemente do processo convencional de cloração, o uso do peróxido de hidrogênio em coluna utilizando o catalisador CP pode não apresentar residual ao final do processo.

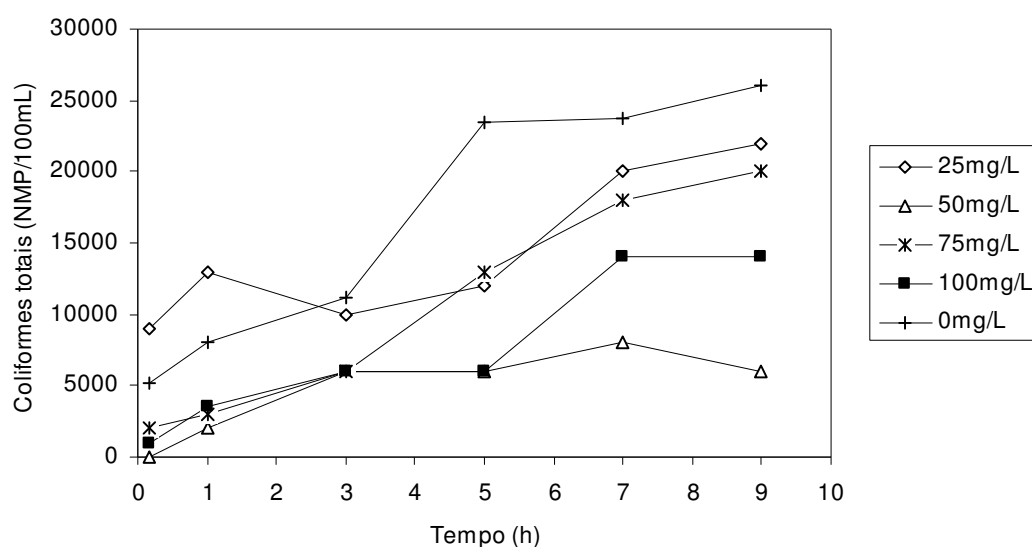


Figura 5.7.6: Contagem de Coliformes totais em função de diferentes concentrações de H_2O_2 .

Recentemente Dantas et al (2006) reportaram que o sólido CP pode agir como catalisador para a decomposição do peróxido de hidrogênio e geração de radicais livres. Os radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) são fortes agentes oxidantes e podem reagir diretamente com o microrganismo causando a sua inativação, ou ainda reagir com outras espécies químicas resultando na formação de outros radicais (Lubello et al., 2004). Entretanto, ainda não há concordância geral entre os autores. Watts et al (2003) reportou que a geração destes radicais não aumenta significativamente a toxicidade do peróxido de hidrogênio, pois os radicais $\cdot\text{OH}$ são muito instáveis, e ocorreria sua autodestruição enquanto se difundem no meio líquido. Assim, devido à alta reatividade dos radicais $\cdot\text{OH}$ e sendo estas espécies

reativas de curta duração é provável que estas reajam apenas na fase líquida, apresentando um potencial mínimo para a difusão através da bicamada lipídica.

Por outro lado, se os microrganismos são adsorvidos no sólido onde a reação superficial de decomposição do peróxido ocorrer, como é o caso do catalisador CP, os radicais $\cdot\text{OH}$ são formados na superfície do sólido e poderiam assim oxidar efetivamente as células microbianas e possíveis contaminantes retidos nos poros do leito em um tempo reduzido (Vargas et al., 2007).

Alguns estudos reportam que a enzima catalase, produzida no metabolismo *Escherichia coli*, é também um possível interferente na remoção e inativação destas bactérias pelo peróxido de hidrogênio. Esta enzima seria responsável por interferir na decomposição do H_2O_2 , convertendo-o a água e oxigênio, comprometendo assim a formação dos radicais hidroxil (Koivunen e Heinonen-Tanski, 2005). Outro fator que tem sido reportado em alguns trabalhos, está relacionado ao pH utilizado nos ensaios. As células microbianas seriam mais sensíveis à ação do peróxido de hidrogênio em pH menores e em maiores temperaturas (Schurman, 2001).

Cinética de inativação de E. coli no EST em leito fixo recirculante durante a filtração adsortiva e simultânea oxidação

A Figura 5.7.7 mostra a influência da concentração do peróxido de hidrogênio como agente oxidante, atuando em conjunto com a filtração adsortiva na remoção de coliformes totais. Observou-se, que utilizando a concentração de 100 mg/L de H_2O_2 juntamente com a barreira física oferecida pelo leito granular de carvão, houve uma remoção na faixa de 98% seguida de uma pequena queda após as 3 horas de filtração, chegando em torno de 75% de remoção ao final do processo de filtração.

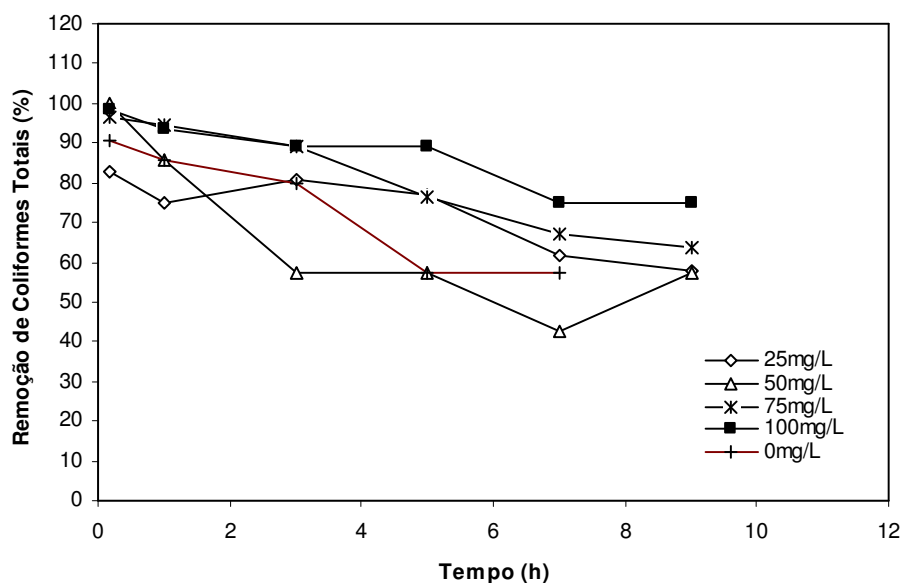


Figura 5.7.7: Remoção de Coliformes totais (%) em função de diferentes concentrações de H_2O_2 , com leito de catalisador CP.

Analisando a influência da remoção da turbidez na remoção dos coliformes totais, pode-se associar a mesma à concentração de H_2O_2 , tendo em vista que os melhores resultados obtidos na remoção da turbidez, foram quando usou-se a concentração de 100 mg/L do agente oxidante.

Com o aumento na remoção da turbidez os microrganismos ficam mais acessíveis à ação oxidante do peróxido de hidrogênio, devido à eliminação da barreira física oferecida pelos sólidos em suspensão.

Outro fator que deve ser levado em consideração quando se busca a desinfecção de águas utilizando como agente oxidante o H_2O_2 , é a fase de crescimento na qual se encontram as células microbianas. Segundo Yoshpe-Purer e Henis (1976), células de *Escherichia coli* que se encontram na fase exponencial de crescimento são mais sensíveis que as células da fase estacionária.

Cinética de remoção de coliformes totais em leito fixo não recirculante na filtração adsortiva

A Figura 5.7.8 mostra a média dos resultados obtidos na remoção de coliformes totais, através da filtração sem adição de peróxido de hidrogênio.

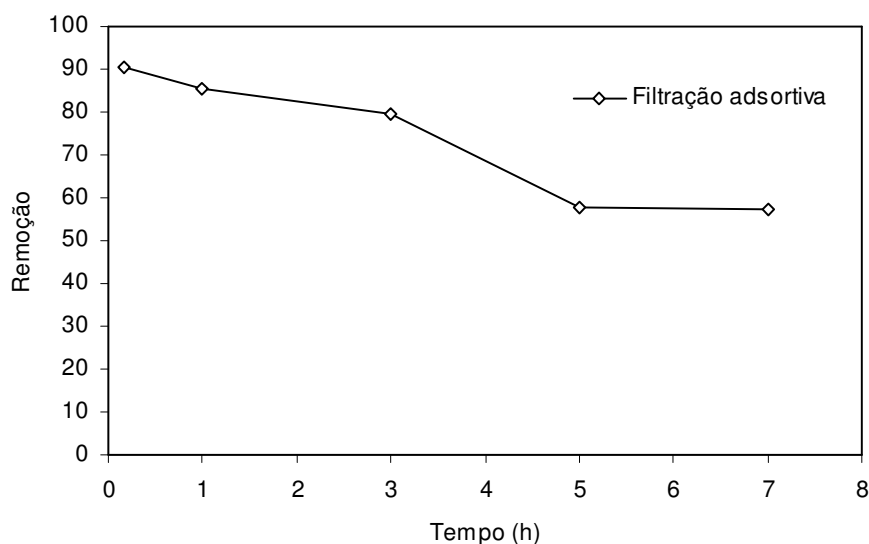


Figura 5.7.8: Remoção média de Coliformes totais (%) através do processo de filtração adsortiva

Em todos os experimentos em leito fixo, realizaram-se experimentos paralelos de filtração sem a adição de peróxido de hidrogênio, para se avaliar o desempenho isolado do processo de filtração na remoção microbiana, onde se obteve uma remoção acima de 90% nas duas primeiras horas de filtração, seguida de uma queda para 55% após cerca de 6 horas de filtração.

5.7.4.3 Mecanismo de remoção de coliformes totais na filtração adsortiva e oxidação catalítica

A remoção de coliformes totais observada nos testes de filtração adsortiva/oxidativa é resultado de mecanismos combinados de adsorção, filtração, oxidação na fase líquida e

oxidação na fase adsorvida. Para distinguir e avaliar a importância de cada fenômeno foram realizados testes isolados para avaliação do efeito de cada um destes mecanismos.

5.7.4.3.1 Avaliação da barreira física do leito granular na remoção de coliformes totais

Como a areia não tem capacidade adsorviva, como mostrado no item 5.2, foram realizados testes comparativos utilizando areia ou CP, com dosagem de peróxido de hidrogênio de 100 mg/L e tempo de residência de 10 min (Figura 5.7.9), em leito fixo recirculante. Além do efeito físico oferecido pelo leito de carvão, bem como a possível inativação bacteriana causada pela oxidação da membrana celular dos microrganismos, deve-se ressaltar a importância do potencial superficial na deposição microbiana em superfícies granulares modificadas, como o catalisador heterogêneo utilizado nos experimentos. Superfícies granulares recobertas com óxidos de metal aumentam a eficiência na deposição microbiana através do sistema de filtração (Truesdail et al., 1998).

Os resultados mostrados na Figura 5.7.9 indicam que a barreira física oferecida pelo leito granular é responsável por grande parte da eficiência da remoção de coliformes, que concorda com os resultados mostrados no item 5.2 e 5.3.

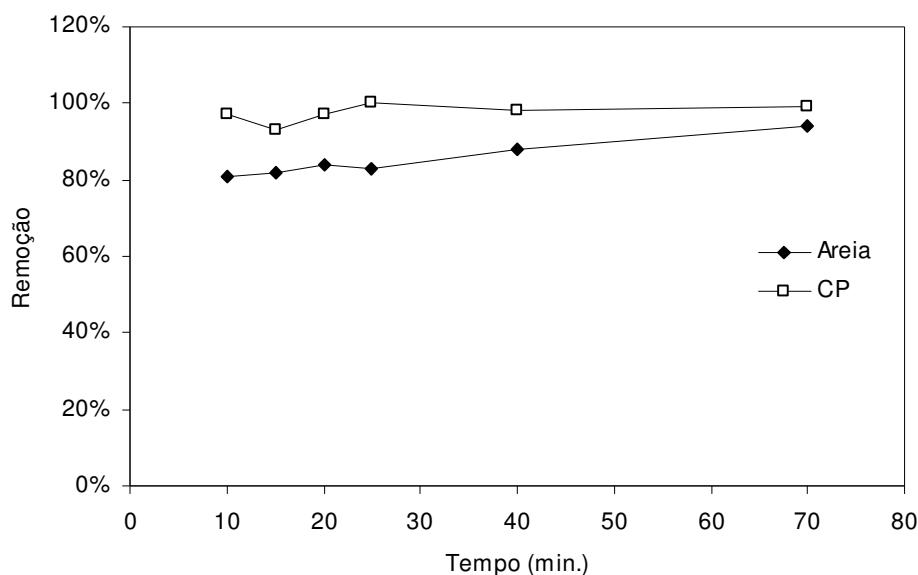


Figura 5.7.9: Remoção de Coliformes totais utilizando areia e CP como material granular $[H_2O_2]_0=100$ mg/L de peróxido de hidrogênio, em reator recirculante

5.7.4.3.2 Filtração e oxidação não simultânea – Processo seqüencial

Para avaliar a eficiência de cada tratamento isoladamente, foram realizados os tratamentos de filtração adsortiva seguido de oxidação homogênea e oxidação homogênea seguida da filtração adsortiva. Em ambos os casos, o tratamento oxidativo homogêneo permitia o tempo de contato de 10 minutos e foi utilizada a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 100 mg/L.

Remoção de turbidez

A Figura 5.7.10 mostra os resultados para a remoção de turbidez em função do volume de EST no tratamento seqüencial

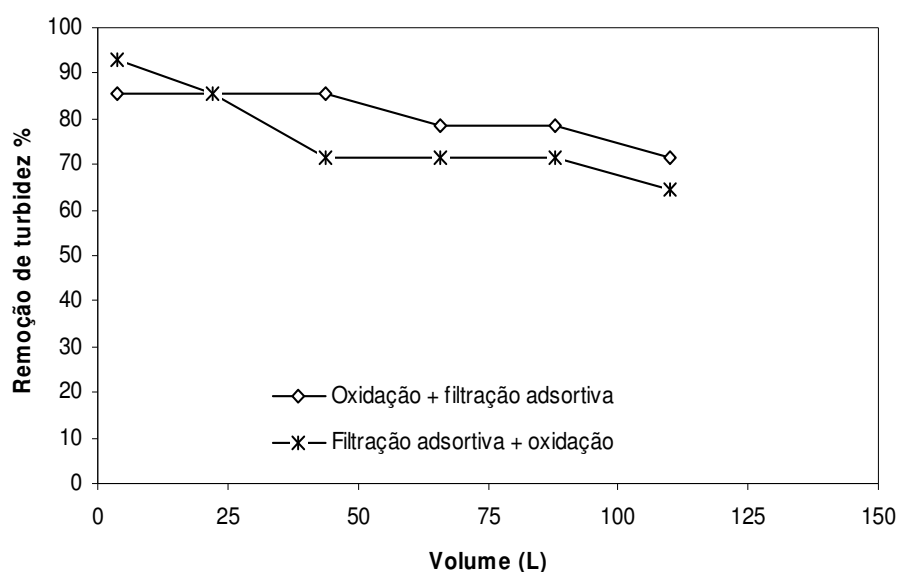


Figura 5.7.10: Remoção de turbidez em função do volume de EST nos tratamentos seqüenciais

Quando a oxidação homogênea é utilizada como etapa prévia à filtração adsortiva a eficiência na remoção de turbidez é maior do que no tratamento seqüencial filtração adsortiva seguida de oxidação homogênea. No primeiro caso, o peróxido de hidrogênio adicionado na etapa inicial de oxidação reage em fase homogênea e em seguida, o peróxido

de hidrogênio (residual deste tratamento) pode participar das reações catalíticas heterogêneas em leito fixo e o resultado é aproximadamente o mesmo daquele obtido no processo simultâneo.

O mesmo comportamento foi observado na remoção de cor (Figura 5.7.11) e coliformes totais (Figura 5.7.12) uma vez que a oxidação homogênea seguida da filtração permite que as reações heterogêneas também ocorram.

Os resultados indicam também que a oxidação em fase homogênea não contribui significativamente na remoção de cor, turbidez e inativação de coliformes, sendo que uma discussão mais detalhada da oxidação homogênea com peróxido de hidrogênio foi apresentada no item 5.4.

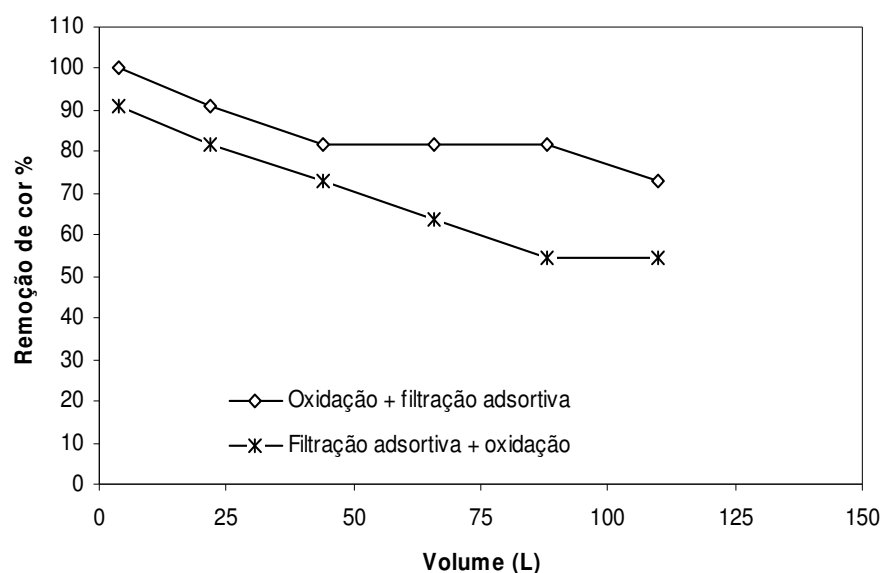


Figura 5.7.11: Remoção de cor em função do volume de EST nos tratamentos sequenciais

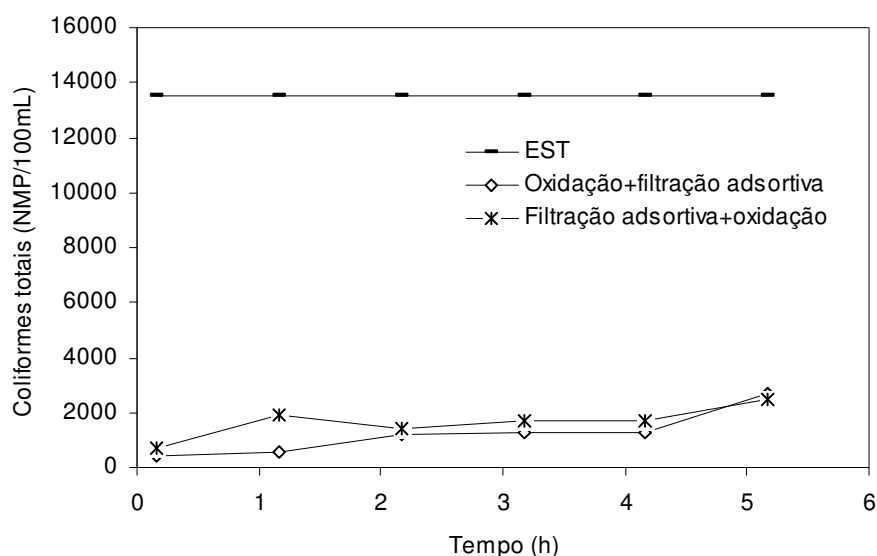


Figura 5.7.12: Quantificação de Coliformes totais no tratamento seqüencial – EST (esgoto sanitário tratado).

Logo, os principais mecanismos de inativação de coliformes totais são a retenção física entre as partículas de CP e as reações heterogêneas superficiais, sendo menos importantes as reações em fase homogênea. Testes adicionais para avaliar a adsorção dos microorganismos sobre CP foram também realizados, mas indicaram que a capacidade adsortiva do CP é desprezível e pode ser desprezada no tratamento simultâneo.

5.7.5 Conclusão

O processo combinado filtração adsortiva e oxidação catalítica mostra-se uma tecnologia promissora para o tratamento de efluente de esgoto sanitário tratado. A barreira física do leito granular e as reações superficiais heterogêneas são os principais mecanismos da remoção de cor, turbidez e coliformes totais, indicando que as reações de oxidação em fase homogênea e a adsorção são mecanismos de menor importância e podem ser desprezados.

5.7.6 Referências bibliográficas

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J.; RODRIGUES, A.E.; MOREIRA, R.F.P.M., (2006). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Eng. J.*, v. 118, p. 77-82.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., (2004)b. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 553–597.

HAMODA, M. F.; AL-GHUSAIN, I.; AL-MUTAIRI, N. Z., (2004). Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse. *Desalination*, v. 164, p. 203-211.

KOIVUNEN, J.; HEINONEN-TANSKI, H., (2005). Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Res.*, v. 39, p.1519-1526.

LUBELLO, C.; GORI, R.; NICESE, F. P.; FERRINI, F., (2004). Municipal-treated wastewater reuse for plant nurseries irrigation. *Water Res.*, v. 38, p. 2939-2947.

REDMAN, J.A.; GRANT, S.B.; OLSON, T.M.; ESTES, M.K., (2001). Pathogen filtration, heterogeneity, and the potable reuse of wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 1798-1805.

SCHURMAN, J. J., (2001). Antibacterial activity of hydrogen peroxide against *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella spp.* in fruit juices, both alone and in combination with

organic acids. *Master of Science*, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.

TEIXEIRA, A. R.; SANTOS, E. P. C.; PÁDUA, V. L.; HELLER, L.; DI BERNARDO, L.; LIBÂNIO, M., (2004). A confiabilidade analítica dos valores de turbidez da água filtrada e seu efeito no cumprimento do padrão de potabilidade. *Eng. Sanitária e Ambiental*, v. 9 - Nº 1, p. 65-72.

TRUESDAIL, S. E.; LUKASIK, J.; FARRAH, S. R.; SHAH, D. O.; DICKINSON, R. B., (1998). Analysis of bacterial deposition on metal (hydr)oxide-coated sand filter media. *J. of Colloid and Int. Science*, v. 203, p. 369-378.

VARGAS, G. D. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SPRICIGO, D.; JOSÉ, H. J., (2007). Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso. *Anais do XVIII Encontro Técnico AESABESP*, p.10, PAP0063, São Paulo.

WILLIAMS, G. J.; SHEIKH, B.; HOLDEN, R. B.; KOURETAS, T. J.; NELSON, K. L., (2007). The impact of increased loading rate on granular media, rapid depth filtration of wastewater. *Water Res.*, v.41, p. 4535-4545.

WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L., (2003). Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Adv. Env. Res.*, v. 7, p. 961–968.

YOSHPE-PURER, Y. and HENIS, Y., (1976). Factors affecting catalase level and sensitivity to hydrogen peroxide in *Escherichia coli*. *Appl. and Env. Microb.*, v.32, nº4, p. 465-469.

5.8 Inativação de *Escherichia coli* ATCC-25922 através de processos fotoquímicos

Resumo

A inativação de células bacterianas através dos processos oxidativos avançados tem surgido como uma alternativa para a desinfecção de águas residuárias, devido ao fato de um dos principais fatores limitantes à reutilização segura destas águas é a presença de microrganismos patogênicos. *Escherichia coli* serve como indicativo da contaminação de águas superficiais e residuárias por esgoto cloacal. O uso de radiação UV é reconhecido com um método eficiente de destruição de *E. coli*. O presente trabalho teve como objetivo avaliar comparativamente diferentes métodos de inativação de *Escherichia coli* ATCC – 25922, utilizando um reator fotoquímico descontínuo. Os resultados indicam que a utilização conjunta da radiação UV/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, bem como a oxidação catalítica utilizando H_2O_2 e o catalisador sólido CP apresentaram um bom desempenho na inativação das células de *Escherichia coli*, sendo que foi possível alcançar aproximadamente 97% de inativação em 60 minutos de reação quando da utilização do processo UV/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, já para o processo de oxidação catalítica com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CP}$ obteve-se cerca de 81% de inativação bacteriana ao final da reação.

Palavras chave: oxidação catalítica, desinfecção, foto catálise, óxido de ferro, radiação UV.

5.8.1 Introdução

A contaminação microbiológica de águas é o principal veículo para a disseminação deste tipo de poluição, contribuindo fortemente para a dispersão de bactérias, leveduras, fungos dentre outros microrganismos, parte desta contaminação é resultado do descarte sem controle de efluentes contaminados biologicamente como os de esgoto sanitário e doméstico (Labas et al., 2006). Os processos de desinfecção de águas sejam elas residuárias ou não são comumente realizados através da cloração, devido à eficiência do cloro na destruição de microrganismos. Contudo o cloro apresenta uma seria desvantagem, que é a

possível formação de compostos organoclorados quando colocados em presença de matéria orgânica natural presente nas águas, estes composto são nocivos a saúde humana por apresentarem características carcinogênicas e mutagênicas (Rincón e Pulgarin, 2006).

Os processos oxidativos avançados (POAs) baseiam-se na decomposição de um agente oxidante primário, como o peróxido de hidrogênio, formando assim os radicais *OH e hidroperoxil (HO^{2*}), agentes oxidantes secundários com alto potencial de oxidação. Entretanto a eficiência do processo depende fortemente da taxa de geração destes radicais livres juntamente com o tempo de contato dos radicais com o contaminante ou as moléculas a serem oxidadas (Gogate e Pandit, 2004b).

Dentre os diversos POAs utilizados nos processos de desinfecção de águas tem se destacado a radiação UV. Esta técnica quando utilizada em conjunto com outros agentes oxidantes pode potencializar a formação catalítica dos radicais hidroxil, melhorando em muito o desempenho.

A radiação UV tem demonstrado que pode ser utilizada em processos de desinfecção de águas, devido à sua eficiência na destruição de microrganismos patogênicos, causando danos no DNA celular, inviabilizando sua reprodução (Teixeira e Jardim, 2004; Monteiro, 2005). Algumas pesquisas têm demonstrado que a irradiação em comprimento de onda de 254 nm apresenta maior eficácia em processos que visem à desinfecção (Aguiar et al., 2002; Gonçalves et al., 2003; Teixeira e Jardim, 2004).

As lâmpadas de UV de baixa pressão – ou monocromáticas – emitem de 85% a 90% de radiações no comprimento de onda de 254 nm, de maior efeito germicida. Não se têm estabelecidos valores de doses mínimas a serem adotadas na desinfecção com radiação UV. Esta definição está vinculada às características particulares de cada sistema, como as características físico-químicas da água, o nível de contaminação microbiológica dentre outras (Aguiar et al., 2002).

Entretanto, alguns trabalhos reportam de modo geral, que microrganismos como bactérias e vírus são muito sensíveis à radiação UV, sendo suficiente administrar doses na faixa de 20 mWs/cm² para se obter a inativação efetiva da maioria das espécies. No caso particular da bactéria *Escherichia coli* a dosagem recomendada é de 6,6 mWs/cm² (Gonçalves et al., 2003).

O tempo de exposição (t) à radiação UV é outro fator determinante da eficácia do processo de desinfecção. Entretanto este é dependente da dose de radiação ultravioleta (D) utilizada no processo, bem como da intensidade desta radiação (I) (Matak et al., 2004).

Apesar da radiação UV se apresentar um método bastante efetivo isoladamente, o uso em processos conjuntos vem sendo amplamente estudado, devido às suas diversas aplicações como na degradação de poluentes como corantes, na desinfecção de águas e alimentos, dentre outras (Alaton, et al., 2002; Teixeira e Jardim, 2004; Matak et al., 2004).

Neste trabalho foram avaliados comparativamente diferentes métodos de inativação de *E. coli*, sendo eles: UV, UV/ H₂O₂, UV/ Fe³⁺/H₂O₂, UV/Fe³⁺, Fe³⁺/H₂O₂ e H₂O₂/CP.

5.8.2 Material e Métodos

5.8.2.1 Reagentes: Sulfato férrico comercial (PIX-115 KemWater) foi utilizado nas reações Fenton e Foto-Fenton. Todos os demais reagentes eram de pureza analítica.

5.8.2.2 H₂O₂: Peróxido de hidrogênio (solução de 50%, m/v) foi fornecido pela Degussa (Brasil).

5.8.2.3 Efluente Sintético

O efluente sintético utilizado foi inoculado com bactéria *Escherichia coli* – ATCC 25922, bactéria gram-negativa anaeróbia facultativa. Esta cepa foi mantida em tubos inclinados com ágar nutriente (Merck) e peptona de carne (Merck) sob refrigeração (4°C).

O efluente sintético foi preparado de acordo com o proposto por Watts et al. (2003). As bactérias foram removidas do refrigerador e então inoculadas em erlemeyeres de 500 mL, contendo uma solução nutritiva de 8 g/L de peptona e 1 g/L de glicose. Estes foram então incubados em shaker a 35°C por 24 horas a 150 rpm. A biomassa suspensa foi colhida por centrifugação a 167xg e ressuspendida em 0,2 L de solução de peptona, sendo então realizadas as diluições necessárias para a obtenção do efluente nas condições desejadas.

5.8.2.4 Reator Fotoquímico: A Figura 5.8.1 mostra o reator fotoquímico utilizado neste trabalho. O volume útil do reator é de 400 mL e é irradiado por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 150 watts. A lâmpada UV era envolvida por um tudo de quartzo no centro do reator para assegurar um campo de radiação homogênea (Sauer, 2006). Para evitar o aquecimento da solução, água foi circulada por uma jaqueta cilíndrica ao redor do tubo do reator, e em todos os experimentos a temperatura era controlada em 25 °C. Antes de iniciar as reações, a lâmpada UV era pré-aquecida fora do reator por cerca de 30 minutos e em seguida era ajustada no centro do reator. A solução aquosa contendo todos os reagentes era adicionada rapidamente no reator, dando início ao processo. Em intervalos regulares de tempo, uma alíquota da solução era retirada para realização das análises para acompanhamento do processo, com a precaução da retirada de no máximo 9 % do volume reacional ao final dos 60 minutos de reação.

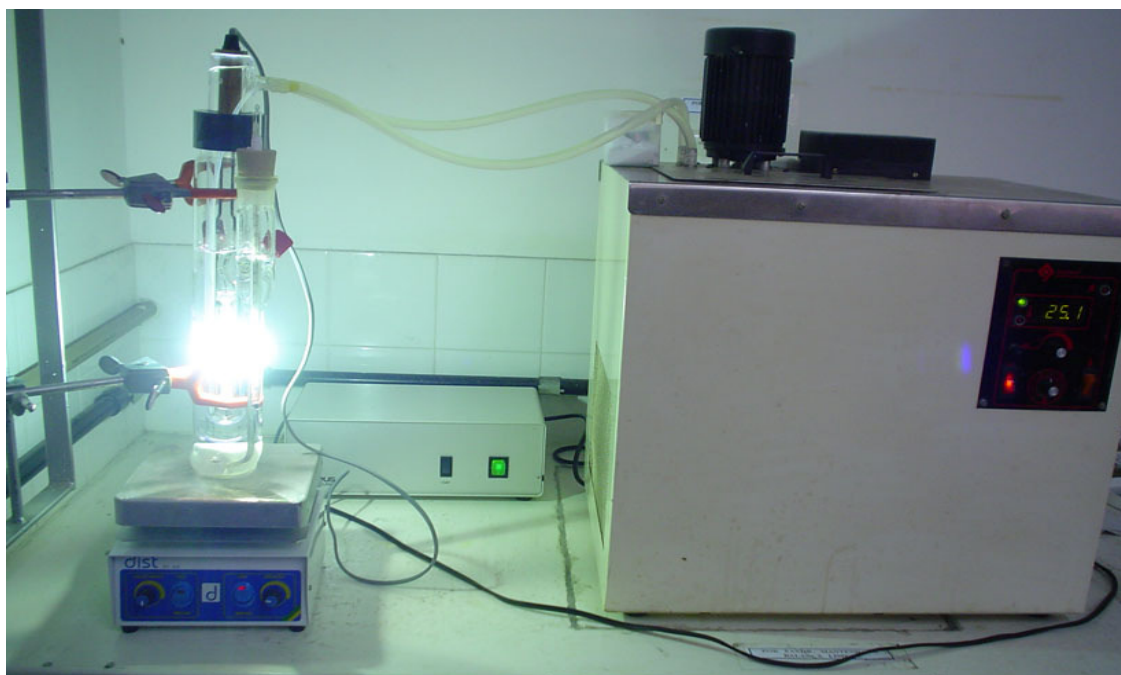


Figura 5.8.1: Sistema reacional para as reações fotoquímicas

A Tabela 5.8.1 Resume as condições experimentais dos testes realizados. O pH de reação, em todos os casos, ficou entre 5,5 e 6,0. Todos os experimentos foram conduzidos

com efluente sintético contendo uma suspensão de células bacterianas do microorganismo *Escherichia coli* ATCC – 25922.

Tabela 5.8.1: Condições experimentais utilizadas nos testes fotocatalíticos

	Fe ³⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)
UV	1	100
	1	-
	-	100
Sem UV	-	-
Sem UV	1	100
Sem UV	40g/L de catalisador CP (0,77 mg/L de Fe ³⁺)	100

5.8.2.5 Análise bacteriana: Para a análise da bactéria *Escherichia coli* ATCC-25922, utilizou-se o kit microbiológico Coligel 100K, usado para a quantificação bacteriana.

5.8.3 Resultados

A Figura 5.8.2 mostra os resultados experimentais obtidos utilizando-se o reator fotoquímico, onde observou-se uma remoção de cerca de 97 % no sistema UV/H₂O₂/Fe³⁺, resultado similar ao obtido por Rincón e Pulgarin (2006).

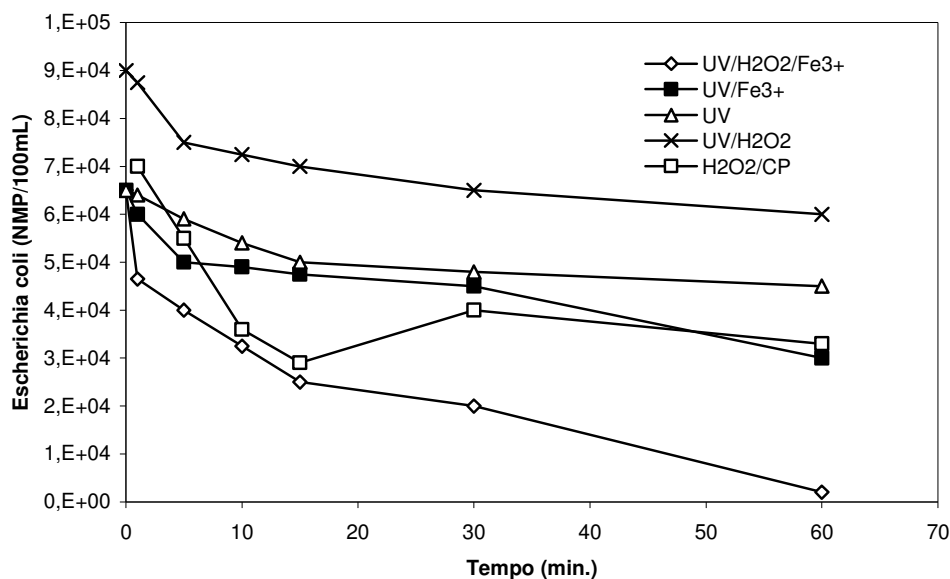


Figura 5.8.2: Cinética de inativação da bactéria *Escherichia coli* utilizando diferentes processos. Sistema UV/H₂O₂/Fe³⁺ (◇), UV/Fe³⁺ (■), UV (Δ), UV/H₂O₂ (×), H₂O₂/ CP catalisador sólido (□). A concentração de H₂O₂ nos experimentos foi 100 mg/L e a concentração de Fe³⁺ foi de 1 mg/L com exceção da reação com catalisador sólido CP onde a concentração foi de 0,77mg/L.

Observou-se que o sistema UV/H₂O₂/Fe³⁺ apresentou um bom desempenho, obtendo-se níveis de inativação da bactéria *Escherichia coli* bastante expressivos em 60 minutos de reação. Estes resultados confirmam o comportamento observado por Rincón e Pulgarin (2006), onde se obteve a inativação total das células bacterianas em 60 minutos de reação, utilizando o mesmo sistema. Contudo é necessário ressaltar que quando se operou com os demais sistemas, não se alcançou o mesmo desempenho. Desta forma, acredita-se que seria necessário um maior tempo de reação para se obter a inativação total do microrganismo em questão, isto também pode ser observado no trabalho de Rincón e Pulgarin (2006).

O sistema onde se utilizou o catalisador sólido CP/H₂O₂ apresentou um desempenho promissor, visto que os resultados conseguidos no experimento mostram índices de inativação próximos aos obtidos no sistema UV/H₂O₂/Fe³⁺, apresentando uma inativação de cerca de 81 %, sugerindo assim a possibilidade de otimizar o sistema melhorando seu

desempenho através do aumento no tempo de reação ou ainda da quantidade de catalisador utilizada no processo, visto que a quantidade de Fe^{3+} utilizada neste experimento foi inferior a utilizada no sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$.

A Figura 5.8.3 apresenta a inativação bacteriana alcançada em todos os sistemas de estudo com um tempo de reação de 60 minutos.

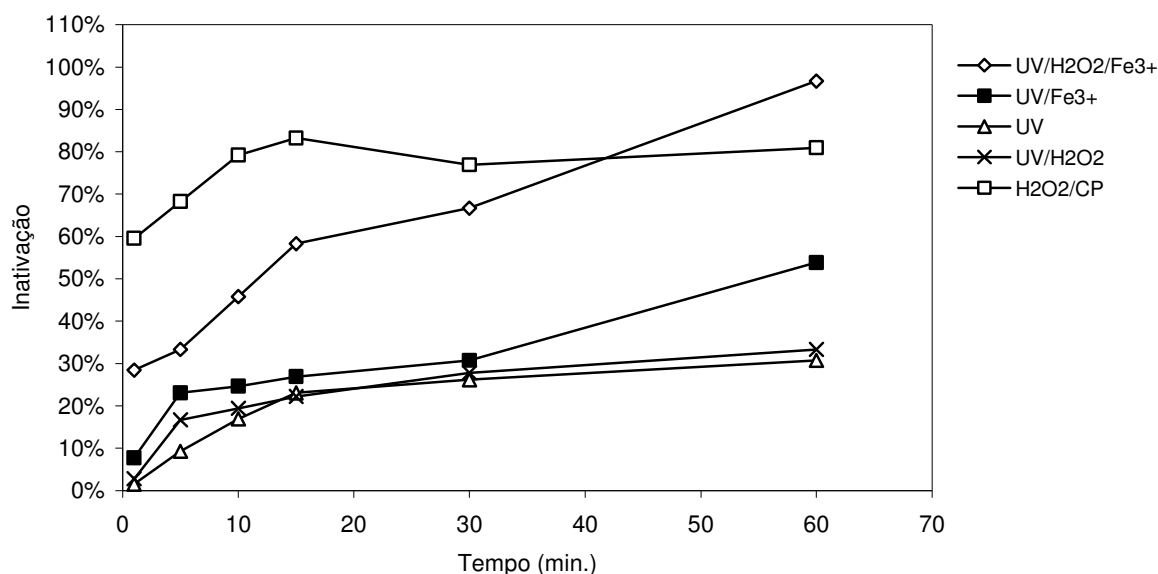


Figura 5.8.3: Porcentagem de inativação da bactéria *Escherichia coli* em diferentes sistemas de POAs utilizando a radiação UV em função do tempo de operação. Sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (◇), UV/Fe^{3+} (■), UV (Δ), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (×), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CP}$ catalisador sólido (□). A concentração de H_2O_2 nos experimentos foi 100 mg/L e a concentração de Fe^{3+} foi de 1 mg/L com exceção da reação com catalisador sólido CP onde a concentração foi de 0,77mg/L.

O uso isolado do UV é responsável por causar danos diretos e indiretos no DNA microbiano, os danos causados indiretamente estão relacionados a formação catalisada de espécies oxigenadas reativas tais como $^*\text{O}_2^-$, H_2O_2 e $^*\text{OH}$. Contudo os danos diretos ocorrem devido a formação de foto produtos no DNA microbiano, esses foto produtos se acumulam no DNA e podem ter um efeito letal nas células impedindo a replicação do DNA e a transcrição do RNA (Rincón e Pulgarin, 2006). As moléculas de DNA dos organismos a serem inativados absorvem radiações com comprimento de onda de 200 e 300 nm, em

especial aquelas próximas a 260 nm, capazes de alterar sua composição e comprometerem sua funcionalidade (Gonçalves et al., 2003).

O espectro de emissão da radiação de UV-C, particularmente utilizados em lâmpadas germicidas (90% de emissão em $\lambda = 253,7$ nm) tem grande importância, por estar próximo ao pico de absorção do DNA. Acredita-se que seu efeito em microrganismos é uma mudança significativa na estrutura do DNA, produzindo dímeros da pirimidina com consequências letais à célula microbiana (Labas et al., 2005).

Segundo Labas et al (2006) a inativação bacteriana apresenta uma dependência moderada com respeito à taxa de absorção da radiação, este efeito extremamente moderado sugere que o tempo real de exposição pode ser muito mais importante que a taxa de irradiação utilizada.

A fotólise direta com UV quando comparada a processos que envolvem a formação de radicais hidroxil, geralmente apresenta uma eficiência menor do que a obtida em sistema que operam em conjunto (Teixeira e Jardim, 2004). Como pode se observar através da Figura 5.8.3, o uso em conjunto da radiação UV, com o agente oxidante peróxido de hidrogênio e o catalisador Fe^{3+} melhora consideravelmente o desempenho na inativação das células de *Escherichia coli*, provavelmente por aumentar a produção de espécies oxidativas como os radicais hidroxil, provenientes da decomposição do H_2O_2 .

Como mostrado na Figura 5.8.3 durante o inativação da *E. coli* pelo UV na presença de 100 mg/l do peróxido de hidrogênio, houve uma pequena melhoria na desinfecção se comparado com o sistema do UV isoladamente. O H_2O_2 tem uma ação oxidativa direta nas bactérias tornando-as mais fracas e sensíveis à ação fotolítica, o mesmo efeito é observado inversamente, pois a luz UV faz com que as bactérias também fiquem fracas e susceptíveis a ação do H_2O_2 (Rincón e Pulgarin, 2006).

Através dos resultados pode se observar que o efeito germicida da luz UV é potencializado em presença de Fe^{3+} , isto ocorre provavelmente devido a transferência de carga do Fe^{3+} que é foto induzida, resultando na formação de diferentes complexos do ferro com a água e na liberação de radicais $\cdot\text{OH}$.

A ativação de um complexo metálico através da luz ultravioleta visível apresenta uma série de vantagens quando comparado a outros tipos de ativação como a térmica, a geração fotoquímica de espécies cataliticamente ativas pode ser bastante vantajosa. A foto

catálise pode ser realizada em temperatura ambiente facilitando e permitindo assim a identificação de intermediários reativos, fornecendo, desta forma, uma introspecção adicional dos mecanismos de reação, particularmente dos complexos catalíticos homogêneos (Hennig, 1999).

A Figura 5.8.4 mostra a comparação da inativação obtida quando se utilizou a reação Fenton homogênea, o sistema UV/H₂O₂/Fe³⁺ e o sistema H₂O₂/CP em função do tempo de reação, como pode-se observar o sistema conjunto utilizando a radiação UV, se mostrou mais efetivo na destruição das células bacterianas que a reação Fenton isoladamente, provavelmente este comportamento ocorre devido ao efeito adicional oferecido pela luz UV potencializando a formação dos radicais hidroxil bem como enfraquecendo as células, tornando-as menos resistentes ao efeito tóxico do H₂O₂ e dos radicais formados a partir de sua decomposição.

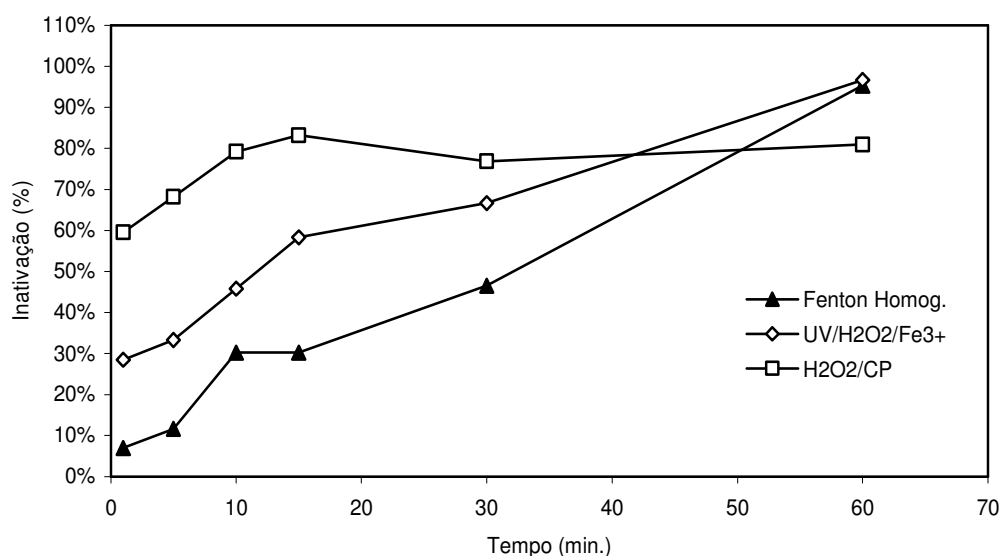


Figura 5.8.4: Porcentagem de inativação da bactéria *Escherichia coli* em diferentes sistemas de POAs em função do tempo de operação. Sistema UV/H₂O₂/Fe³⁺(◇) e Fenton Homogêneo (▲), H₂O₂/CP catalisador sólido (□). A concentração de H₂O₂ nos experimentos foi 100 mg/L e a concentração de Fe³⁺ foi de 1 mg/L com exceção da reação com catalisador sólido CP onde a concentração foi de 0,77mg/L.

A reação Fenton consiste em uma mistura de sais de ferro e de peróxido de hidrogênio, seu mecanismo de ação envolve a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio formando o radical hidroxil, a formação destes radicais é catalisada pelo cátion Fe (II ou III) (Amat et al., 2005b). Contudo este processo pode ser acelerado através da irradiação com a luz UV, como é observado nos resultados apresentados na Figura 5.8.3 e 5.8.4.

5.8.4 Conclusão

O sistema UV/H₂O₂/Fe³⁺ mostrou-se efetivo na destruição das células de *Escherichia coli* em 60 minutos de reação chegando a inativação de aproximadamente 97% das células bacterianas presentes no efluente sintético. Os resultados apresentados no sistema onde se utilizou a luz UV isoladamente sugerem a necessidade da utilização de um maior tempo de reação para se obter a inativação total das células. Contudo o uso do agente oxidante H₂O₂ e do Fe³⁺ favorece uma melhora expressiva no desempenho do processo de inativação.

O sistema que operou utilizando o H₂O₂/CP apresentou um desempenho bastante favorável, mostrando-se promissor quando o objetivo do processo é a desinfecção de águas contaminadas.

5.8.5 Referências bibliográficas

AMAT, A.M.; ARQUES, A.; LÓPEZ, F.; MIRANDA, M.A., (2005)b. Solar photocatalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Solar Energy*, v. 79, p. 393–401.

AGUIAR, A. M. S.; NETO, M. L. F.; BRITO, L. L. A.; REIS, A. A.; MACHADO, P. M. R.; SOARES, A.F. S.; VIEIRA, M. B. C. M.; LIBÂNIO M., (2002). Avaliação do emprego da radiação ultravioleta na desinfecção de águas com turbidez e cor moderadas. *Eng. Sanit. e Ambiental*, v. 7, p. 37-47.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W., (2002). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, v 36, p. 1143–1154.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B., (2004)b. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 553–597.

GONÇALVES, R.F.; FILHO, B.C.; CHERNICHARO, C.A.L.; LAPOLLI, F.R., (2003). *Desinfecção de Esgoto Sanitário*. Rio de Janeiro : ABES, Projeto PROSAB, p. 221, ISBN 85-86552-72-0.

HENNIG, H., (1999). Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 182, p. 101-123.

LABAS, M. D.; MARTÍN, C. A.; CASSANO, A. E., (2005). Kinetics of bacteria disinfection with UV radiation in an absorbing and nutritious medium. *Chemical Eng. Journal*, v. 114, p. 87–97.

LABAS, M. D.; BRANDI, R. J.; MARTÍN, C. A.; CASSANO, A. E., (2006). Kinetics of bacteria inactivation employing UV radiation under clear water conditions. *Chemical Eng. Journal*, v. 121, p. 135–145.

MATAK, K. E.; SUMNER, S. S.; HOVINGH, E.; WOROBO, R. W.; HACKNEY, C. R.; PIERSON, M. D., (2004). Inactivation by UV Irradiation of *Escherichia coli* in Milk of different temperatures and milk fat percentages. Página da internet acessada julho 2007- [http:// scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12012004-170927/unrestricted/ETD2.pdf](http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12012004-170927/unrestricted/ETD2.pdf).

MONTEIRO, P. C. G., (2005). Viabilidade do uso da radiação solar na desinfecção da água. *Dissertação de Mestrado*. Universidade de Brasília, www.crid.or.cr/crid/CD_Agua/pdf/por/doc14605/doc14605.pdf.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C., (2006). Comparative evalution of Fe^{3+} and TiO_2 photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Appllied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 222-231.

SAUER, T., (2006). Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado. *Tese de doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, 60-61.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F., (2004). Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Caderno Temático Volume 3, UNICAMP.

WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L., (2003). Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Advances in Environmental Res.* v. 7, p. 961–968.

5.9 Mudanças nas características texturais e químicas do catalisador CP após os tratamentos de adsorção e peroxidação catalítica, filtração adsortiva e filtração adsortiva/oxidação catalítica

Resumo

O uso de catalisadores sólidos em processos de oxidação catalítica vem se difundindo cada vez mais nas últimas décadas, principalmente no tratamento de águas residuárias. A técnica de desenvolvimento de catalisadores recobertos com óxido de ferro vem sendo aprimorada constantemente, sendo que a eficiência do material utilizado nos processos de adsorção e como catalisador depende de alguns fatores quando ao seu preparo, fatores estes como: pH, concentração de ferro na solução, reagente utilizado, temperatura, etc. Entretanto, independentemente da metodologia utilizada, a cobertura com óxido de ferro aumenta a área superficial, aumenta o ponto de carga zero e aumenta, drasticamente, a capacidade do adsorvente. Diante de tantas vantagens relacionadas ao uso de catalisadores recobertos com óxido de ferro, surge a necessidade de avaliar a estabilidade das propriedades químicas e texturais da superfície do material, para verificar a ocorrência de possíveis alterações em suas propriedades químicas e físicas após a sua utilização em processos de adsorção e peroxidação catalítica, verificando assim a possibilidade de sua utilização em processos de oxidação catalítica sem que haja a necessidade de substituições frequentes do mesmo ou regeneração. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade do catalisador CP em manter suas características químicas e superficiais após o processo de adsorção, oxidação com H_2O_2 e peroxidação catalítica do efluente sintético contendo *Escherichia coli*, bem como filtração adsortiva e filtração adsortiva/oxidação catalítica de efluente de esgoto sanitário tratado (EST). Foram utilizadas duas técnicas analíticas para determinar possíveis alteração no catalisador: a análise de XPS (x-ray Photoelectron Spectroscopy) e a Microscopia Óptica. Também foram realizadas análises de ferro total nas amostras do catalisador utilizado no processo de filtração.

Palavras chave: catalisador sólido, óxido de ferro, oxidação catalítica, análise XPS, microscopia óptica.

5.9.1 Introdução

Materiais compostos de carbono com propriedades catalíticas vêm sendo utilizados pela indústria em diversos setores como no tratamento de efluentes, síntese de compostos dentre outros. Contudo as características destes materiais devem ser mantidas durante o processo de operação por períodos prolongados, viabilizando assim a sua utilização. Catalisadores à base de ferro têm sido amplamente utilizados em processos de quimisorção de partículas pequenas orgânicas e inorgânicas (Ferreto e Glisenti, 2002). No entanto, as características superficiais do material utilizado nestes processos devem também ser avaliadas.

A química superficial de materiais compostos à base de carbono, em especial os complexos superficiais com oxigênio, são um fator determinante que afeta suas aplicações como adsorventes, catalisadores e/ou suportes para catalisadores (Zhou et al., 2007).

A presença dos aglomerados de óxido de ferro, bem como as características superficiais do material granular são fatores decisivos para a manutenção de sua atividade catalítica, e assim na eficiência da sua utilização em processos oxidativos. Alguns trabalhos têm relatado o desenvolvimento de técnicas capazes de aplicar a deposição do óxido de ferro sobre materiais granulares, formando grânulos estáveis quando expostos a condições de abrasão, condições estas encontradas com frequência em filtros durante o processo de retrolavagem, bem como bastante resistentes a soluções ácidas. Estes compostos, por sua vez, seriam capazes de adsorver íons metálicos complexados e poderiam filtrar materiais particulados mais eficientemente do que os adsorventes sem recobrimento (Madeira, 2003).

Os processos que envolvem o uso de agentes oxidantes, como o H_2O_2 em contato com o catalisador recoberto com óxido de ferro, devem ser avaliados, devido às possíveis alterações na superfície do catalisador decorrentes da oxidação do ferro. Segundo Kwan (2003) a taxa de decomposição do H_2O_2 é bastante reduzida quando da utilização de um catalisador sólido contendo ferro (ferridrita). As maiores alterações quanto à decomposição e oxidação com o peróxido se dariam em presença de ferro solúvel. Entretanto este processo apresentaria uma série de vantagens que o tornariam atrativo do ponto de vista econômico e operacional. Kwan (2003) sugere um mecanismo para a decomposição do H_2O_2 em presença de um catalisador sólido contendo óxido de ferro, onde ocorre a redução

do Fe^{3+} a Fe^{2+} e este Fe^{2+} por sua vez reagiria com o H_2O_2 regenerando o Fe^{3+} , este processo ocorreria de forma cíclica, sugerindo assim que não haveriam alterações significativas quanto à presença do óxido de ferro na superfície do catalisador sólido.

Sobre este contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as possíveis alterações na superfície do catalisador CP após diferentes tratamentos: adsorção, filtração, e oxidação catalítica, durante o tratamento do efluente sintético e do esgoto sanitário tratado (EST).

5.9.2 Material e Métodos

5.9.2.1 Catalisador granular: Foi utilizado o compósito comercial de Fe_2O_3 /carvão material (Carbotrat Premium®) fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A., (dp = 0,73-0,81 mm).

5.9.2.2 H_2O_2 : Peróxido de hidrogênio (50%, m/v) foi fornecido pela Degussa (Brasil).

5.9.2.3 Efluente Sintético

O efluente sintético utilizado foi inoculado com bactéria *Escherichia coli* – ATCC 25922, bactéria gram-negativa anaeróbia facultativa. Esta cepa foi mantida em tubos inclinados com ágar nutriente (Merck) e peptona de carne (Merck) sob refrigeração (4°C).

O efluente sintético foi preparado de acordo com o proposto por Watts et al. (2003). As bactérias foram removidas do refrigerador e então inoculadas em erlemeyeres de 500 mL, contendo uma solução nutritiva de 8 g/L de peptona e 1 g/L de glicose. Estes foram então incubados em shaker a 35°C por 24 horas a 150 rpm. A biomassa suspensa foi colhida por centrifugação a 167xg e ressuspensa em 0,2 L de solução de peptona, sendo então realizadas as diluições necessárias para a obtenção do efluente nas condições desejadas.

5.9.2.4 Efluente de Esgoto Sanitário Tratado (EST)

O efluente utilizado nos experimentos foi esgoto doméstico tratado através do processo biológico de lodos ativados, coletado na Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN. A Tabela 5.9.1 mostra as características médias do efluente utilizado nos experimentos, sendo que a caracterização do mesmo foi realizada segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 5.9.1: Características do esgoto sanitário tratado (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 – 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 – 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 – 655
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)*	5-10
DQO (mg de O ₂ /L)	20 – 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 – 265
Turbidez (FTU)	5 – 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10⁴ - 10⁵
Condutividade (µS)	700 – 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

5.9.2.5 Microscopia Óptica: A microscopia ótica foi realizada no Laboratório de Materiais – Departamento de Eng. Mecânica da UFSC, utilizando o microscópio óptico Modelo DM-4000 M da Leica (Alemanha). As análises de microscopia óptica foram realizadas nas amostras do catalisador CP lavado, utilizado na filtração adsortiva (durante 5 dias), filtração adsortiva/oxidação catalítica do efluente de esgoto sanitário tratado (EST) (durante 5 dias) e adsorção de efluente sintético por 24 horas.

5.9.2.6 XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios – X): Para a análise de XPS foi utilizado um aparelho da marca VG Microtech modelo ESCA3000 MULTILAB, instalado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Foram analisadas as amostras do catalisador CP puro, após a adsorção do efluente sintético durante 24 horas, após o contato com o peróxido de hidrogênio (100 mg/L) durante 60 minutos e utilizado no

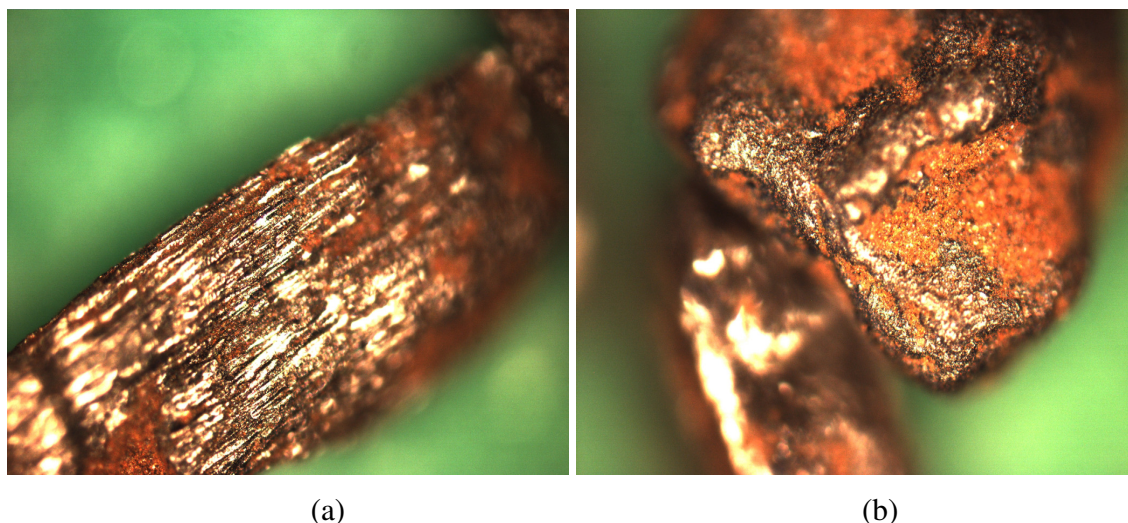
processo peroxidação catalítica do efluente sintético (100 mg/L de H_2O_2) durante 60 minutos.

5.9.2.7 Análise de Ferro solúvel: As análises de ferro total foram realizadas pelo método colorimétrico o – Fenantrolina (AWWA, 1995) onde as amostras são submetidas a uma digestão ácida com HCl concentrado. As análises de ferro total foram realizadas apenas no carvão lavado virgem e nas amostras utilizadas no processo de filtração adsortiva e filtração adsortiva/oxidação catalítica do efluente de esgoto sanitário (EST), realizados em escala piloto.

5.9.3 Resultados

5.9.3.1 Microscopia Óptica

A Figura 5.9.1 apresenta os resultados obtidos na análise de microscopia óptica para as amostras do catalisador CP lavado, utilizado na filtração adsortiva (durante 5 dias), filtração adsotiva/oxidação catalítica do efluente de esgoto sanitário tratado (EST) (durante 5 dias) e adsorção de efluente sintético por 24 horas.



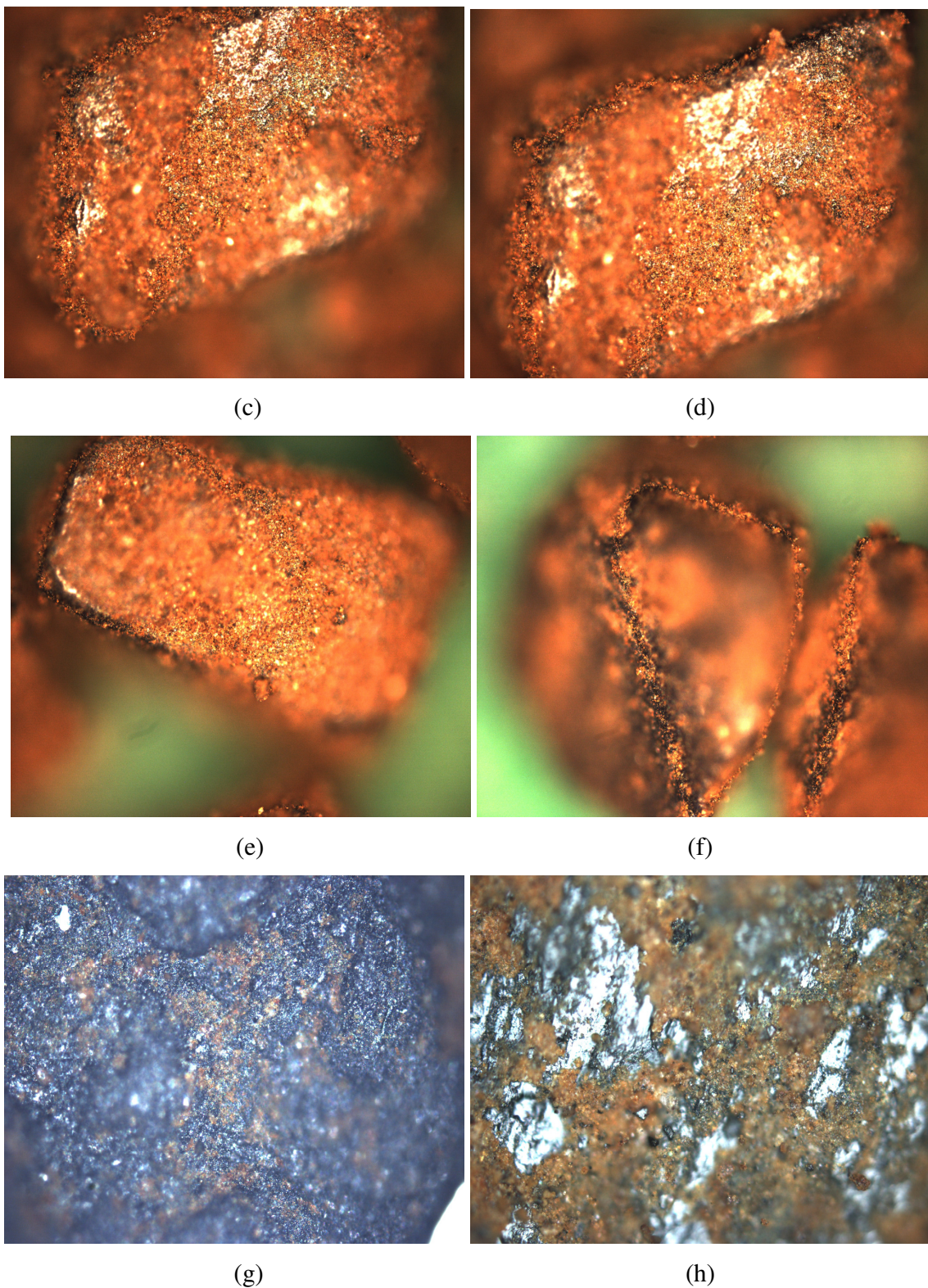


Figura 5.9.1: (a) e (b) catalisador sólido CP recoberto com óxido de ferro lavado virgem (100x 2088x1550); (c) e (d) catalisador CP filtração adsortiva do EST (100x 2088x1550);

(e) e (f) catalisador CP filtração adsorbtiva/oxidação em presença de H_2O_2 (250mg/L) do EST (100x 2088x1550); (g) e (h) catalisador CP após adsorção de efluente sintético durante 24 horas em pH inicial 6 (100x 2088x1550).

Como pode se observar nas imagens das amostras do catalisador CP, não houve alteração nas suas características morfológicas após os diferentes tratamentos ao qual foi submetido. Estes resultados são reafirmados através das análises de ferro realizadas nas amostras do carvão CP lavado e utilizado nos processos de filtração adsorbtiva e filtração adsorbtiva/oxidação catalítica do EST apresentados na Tabela 5.9.2.

A Tabela 5.9.2 apresenta os resultados referentes às análise de ferro total realizadas nas amostras do catalisador lavado e utilizado no processo de filtração adsorbtiva e filtração adsorbtiva/oxidação catalítica.

Tabela 5.9.2: Análise de Ferro total das amostras do catalisador CP

Amostra	Ferro Total (%)
CP lavado virgem	0,7- 0,84
CP filtração adsorbtiva	0,6-0,88
CP filtração adsorbtiva/oxidação catalítica	0,72-0,9

Os resultados indicam que a fase ativa (óxidos de ferro) têm elevada estabilidade e o catalisador poderia ser reutilizado sem perda de atividade.

5.9.3.2 Análises de XPS

As amostras do carvão CP antes dos tratamentos, após a adsorção, após o contato com o peróxido de hidrogênio e após a peroxidação catalítica foram analisadas pela técnica de XPS. Observa-se na Figura 5.9.2 (a, b, c, d) que não houve alteração expressiva no espectro XPS para o carbono C1s entre as amostras do CP virgem e após os tratamentos de adsorção, contato com H_2O_2 e peroxidação catalítica do efluente sintético, visto que foram identificados picos, em 284,6 eV que representa ligações C-C de compostos aromáticos e alifáticos (Moreno-Castilla et al., 2000).

Após o tratamento com o peróxido de hidrogênio observou-se poucas modificações na superfície do carvão, não havendo assim evidências de que tenha ocorrido a oxidação efetiva do carvão (Figura 5.9.2, c e d). Moreno-Castilla et al (2000) afirma que a presença de picos em 286,1 eV representariam a presença de compostos oxigenados como álcool, éter, fenol (C-O ou C-OH), entretanto este pico não foi identificado nas amostras avaliadas.

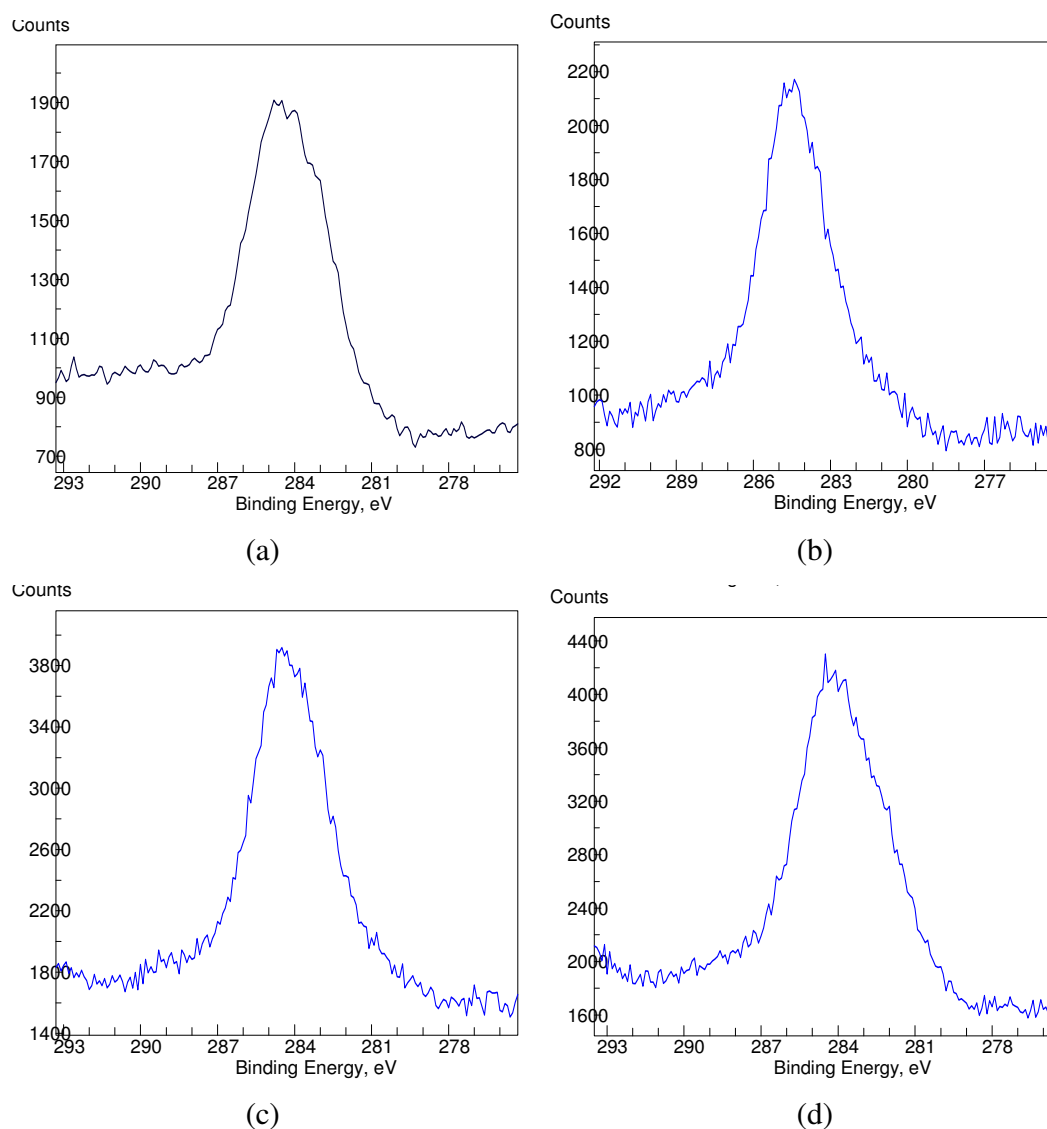
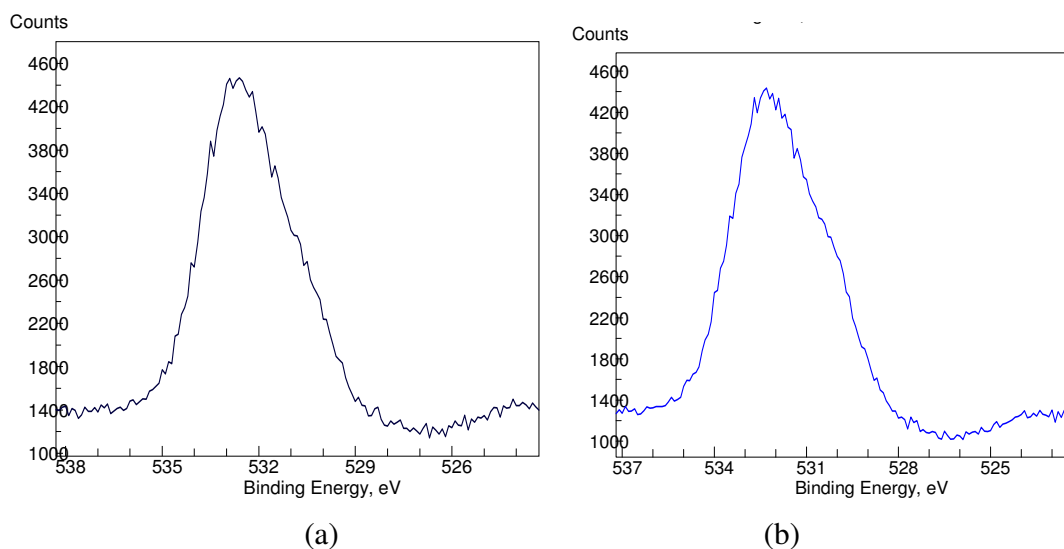


Figura 5.9.2: Análise de XPS para o C1s (a) Amostra de carvão CP virgem (corrigido em 6,7 eV); (b) amostra do carvão CP utilizado no experimento de adsorção do efluente sintético (corrigido em 7,8 eV); (c) carvão CP tratado com 100 mg/L de H₂O₂ durante 60

min. (corrigido em 6,7 eV); (d) carvão CP tratado com 100 mg/L de H_2O_2 em presença do efluente sintético durante 60 min. (corrigido em 6,5 eV).

A análise do espectro do O1s (Figuras 5.9.3(a, b, c, d)) apresentou uma pequena diferença entre as amostras analisadas. CP virgem teve seu pico em 532,5 eV que é característico de compostos oxigenados ou seja que apresentam ligações O-H ou O-OH (Machado, 2007; Sosa et al., 2003). Quanto à presença de oxigênio pode-se observar um pequeno aumento na quantidade do mesmo (Tabela 5.9.3) nas amostras que sofreram tratamento, principalmente na que foi exposta à presença do H_2O_2 . Este comportamento também foi observado por Jin et al (2006) em amostras tratadas com ozônio, sugerindo assim que o tratamento utilizando um agente oxidante aumenta o número de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do catalisador. Contudo neste caso não se pode afirmar isto, pois não houve a detecção da presença de carbono oxidado o que deveria resultar em um alargamento do pico.

O pico em 532,7 e 531 eV pode estar associado à ligação Fe-O, devido à presença de Fe_2O_3 na superfície do catalisador ou de grupos OH não equivalentes quimicamente, ou seja que não pertencem ao mesmo grupo funcional (Ferreto e Glisenti, 2002).



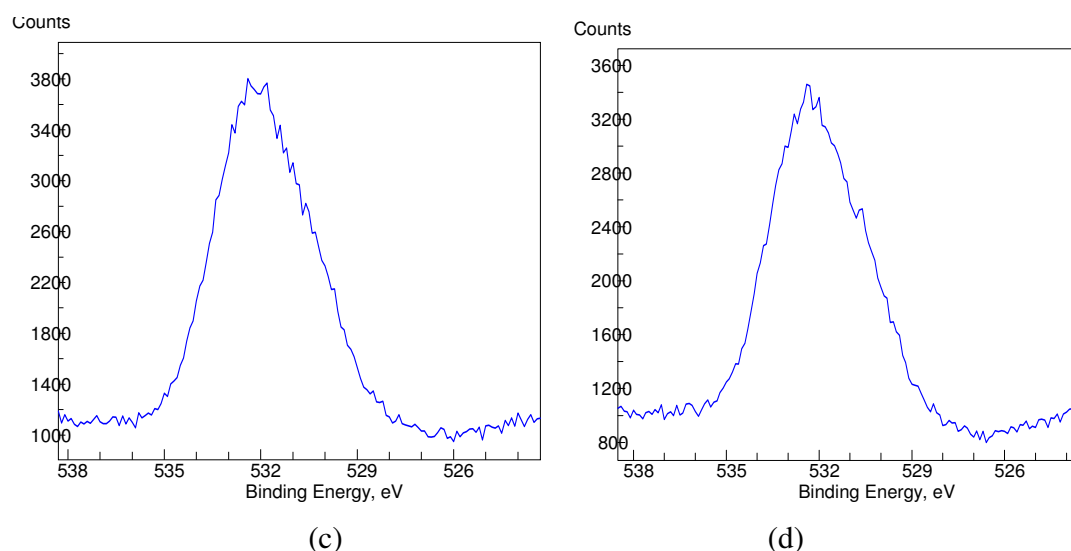


Figura 5.9.3: Análise de XPS para o O1s (a) Amostra de carvão CP virgem (corrigido em 6,7 eV); (b) amostra do carvão CP utilizado no experimento de adsorção do efluente sintético (corrigido em 7,8 eV); (c) carvão CP tratado com 100 mg/L de H_2O_2 durante 60 min. (corrigido em 6,7 eV); (d) carvão CP tratado com 100 mg/L de H_2O_2 em presença do efluente sintético durante 60 min. (corrigido em 6,7 eV).

Avaliando a linha do S2p (Figura 5.9.4) observou-se a presença de enxofre oxidado na forma de sulfato (169,5 eV) tanto na amostra do carvão CP virgem quanto na amostra que sofreu o tratamento com H_2O_2 .

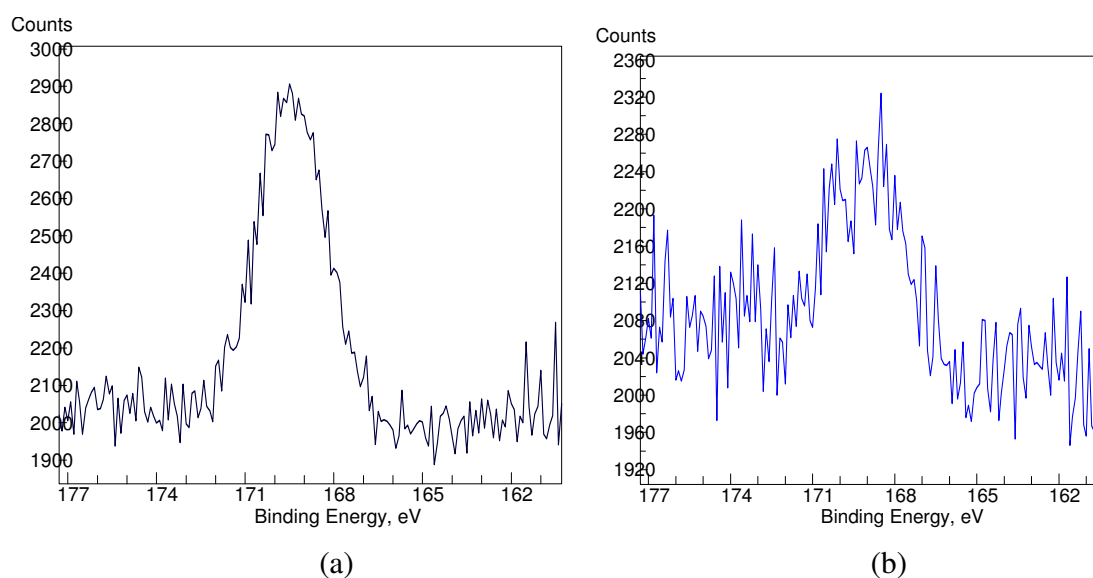


Figura 5.9.4: Análise de XPS para o S2p (a) Amostra de carvão CP virgem (corrigido em 6,7 eV); (b); (c) carvão CP tratado com 100 mg/L de H_2O_2 durante 60 min. (corrigido em 6,7 eV).

A análise da linha do Fe2p mostrou picos em 710,5 eV e 711,5 eV para todas as amostras analisadas, indicando a presença de compostos $Fe(OOH)$ ou Fe_2O_3 (NIST, 2007) (Figura 5.9.5 (a, b, c, d)). Os picos em 710,7 e 711 eV correspondem a presença $Fe(OOH)$ ou Fe_2O_3 (Sosa et al., 2003) reafirmando os resultados obtidos nas análises. Estes resultados confirmam também a estabilidade da fase ativa após os diferentes tratamentos.

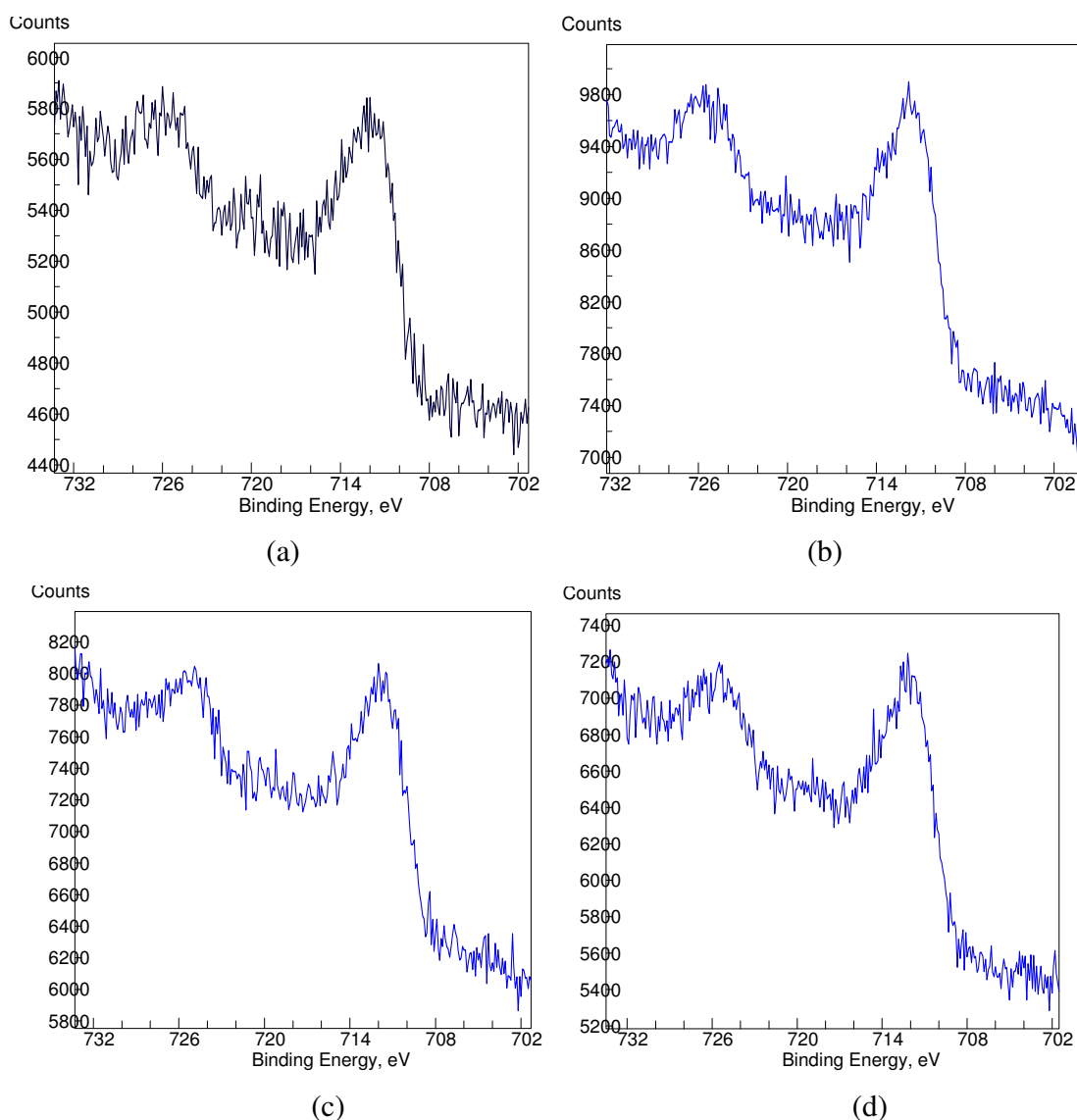


Figura 5.9.5: Análise de XPS para o Fe2p (a) Amostra de carvão CP virgem (corrigido em 6,7 eV); (b) amostra do carvão CP utilizado no experimento de adsorção do efluente

sintético (corrigido em 7,8 eV); (c) carvão CP tratado com 100 mg/L de H₂O₂ durante 60 min. (corrigido em 6,7 eV); (d) carvão CP tratado com 100 mg/L de H₂O₂ em presença do efluente sintético durante 60 min. (corrigido em 6,5 eV).

A Tabela 5.9.3 mostra a quantificação das espécies químicas presentes na superfície do CP antes e após os diferentes tratamentos, obtidas por XPS. Os resultados mostram que a concentração de ferro na superfície não é alterada, o que indica a sua elevada estabilidade. Após o contato com peróxido de hidrogênio, não ocorre oxidação mensurável da superfície do catalisador, indicando também a estabilidade do suporte granular.

Tabela 5.9.3: Elementos químicos (%) encontrados nas amostras analisadas por XPS

Carvão CP Original		Carvão CP usado na adsorção		Carvão CP + H ₂ O ₂ (100mg/L)		Carvão CP + H ₂ O ₂ (100mg/L)+ Efluente sintético	
Concentração (%)		Concentração (%)		Concentração (%)		Concentração (%)	
C 1s	37.2	C 1s	33.7	C 1s	33.9	C 1s	37.4
O 1s	40.8	O 1s	43	O 1s	43.5	O 1s	41.7
Fe 2p ^{3/2}	1.9	Fe 2p ^{3/2}	2.9	Fe 2p ^{3/2}	2.7	Fe 2p ^{3/2}	2.5
S 2p ^{1/2}	3.4	S 2p ^{1/2}	-	S 2p ^{1/2}	1.6	S 2p ^{1/2}	-

5.9.4 Conclusão

Tanto as análises de microscopia e óptica quanto as análises de XPS confirmam estabilidade do catalisador sólido CP, não sofrendo alterações expressivas em suas características químicas e texturais após os tratamentos administrados. As análises de microscopia óptica juntamente com as análises de ferro total realizadas nas amostras utilizadas no processo de filtração adsortiva e filtração adsortiva/oxidação catalítica reafirmaram os resultados obtidos pela análises de XPS, demonstrando a estabilidade do catalisador CP. O catalisador mineral recoberto com óxido de ferro CP manteve sua composição praticamente inalterada, demonstrando assim o seu potencial para ser utilizado em processos de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio para o tratamento de efluentes.

5.9.5 Referências bibliográficas

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

FERRETTO, L.; GLISENTI, A., (2002). Study of the surface acidity of an hematite powder. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 187, p. 119–128.

JIN, Z.; ZHANG, Z.; MENG, L., (2006). Effects of ozone method treating carbon fibers on mechanical properties of carbon/carbon composites. *Materials Chem. and Physics*, v. 97, p. 167–172.

KWAN, W.P., (2003). Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of iron and iron oxides. *Tese de Doutorado*. Massachusetts Institute of Technology.

MACHADO, L. L., (2007). Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisador da peroxidação de efluentes têxteis. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina, 86-91.

MADEIRA, V. S., (2003). Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas naturais. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M.V.; CARRASCO-MARÍN F., (2000). Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, v. 38 p. 1995–2001.

SOSA, E.; CABRERA-SIERRA, R.; OROPEZA, M. T.; HERNÁNDEZ, F.; CASILLAS, N.; TREMONT, R.; CABRERA, C.; GONZÁLEZ I., (2003). Electrochemically grown

passive films on carbon steel (SAE 1018) in alkaline sour médium. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1665/1674.

ZHOU, J.; SUI, Z.; ZHU, J.; LI, P.; CHEN, D.; DAI, Y.; YUAN, W., (2007). Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, v.45, p. 785–796.

WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L., (2003). Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Advances in Environmental Res.* v. 7, p. 961–968.

5.10 Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso – Avaliação de uma planta piloto

Resumo

A reutilização de águas servidas como as de esgoto sanitário tratado com fins de reuso tem surgido como uma alternativa para minimizar os problemas relacionados a escassez deste recurso. Desta forma, o uso de tecnologias que facilitem a remoção de turbidez, cor, DQO e microorganismos entéricos remanescentes do processo secundário de tratamento de lodos ativados como a filtração em leito granular, surge como uma técnica relativamente simples e de baixo custo quando a finalidade é o reuso destas águas. Entretanto, há ainda necessidade de oxidação complementar para atingir os padrões exigidos para o reuso da água. Neste trabalho foi avaliado o processo de filtração adsortiva em leito em fixo, empregando um compósito de carvão mineral enriquecido com óxidos de ferro (Carbotrat Premium®) como material granular, seguido da oxidação catalítica com H_2O_2 , avaliando-se a remoção de turbidez, cor, DQO e Coliformes totais, em uma unidade piloto. Através dos processos combinados de filtração/adsorção e oxidação catalítica com concentração de H_2O_2 na faixa de 100 a 500 mg/L é possível atingir as características exigidas pelos padrões de água de reuso no que se refere à cor, turbidez, DQO e ausência de coliformes a partir do esgoto sanitário. Conclui-se que o processo de filtração adsortiva quando utilizado conjuntamente com o processo de oxidação catalítica apresenta-se como uma tecnologia bastante promissora quando se busca como objetivo o reuso de esgoto sanitário tratado. A inativação dos microorganismos entéricos pode ser alcançada através deste processo, visto que no caso da turbidez e da cor se conseguiu chegar aos padrões exigidos para água de reuso. A concentração de H_2O_2 de 100 mg/L não é suficiente para destruição completa de coliformes totais, no tempo de residência de 10 minutos, mas resultados adicionais demonstraram que concentrações de H_2O_2 da ordem de 250 – 500 mg/L são suficientes para produzir efluente com ausência de coliformes, no tempo de contato de 10 min.

Palavras-chave: oxidação catalítica, filtração, reuso, esgoto sanitário

5.10.1 Introdução

O reuso de águas residuárias para fins menos restritivos não potáveis, como agrícolas, paisagísticos, industriais, recreacionais, recarga de aquíferos, manutenção dos cursos de água; busca a redução do consumo de água potável, disponibilizando-a para fins mais nobres. A qualidade da água utilizada e o objetivo específico do reuso, estabelecerão os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e os custos de capital, operação e manutenção. A falta de uma legislação específica que oriente as ações no setor, dificulta a utilização segura da água de reuso a partir do efluente final das estações de tratamento (Semura, et al., 2004). Assim tem se adotado padrões internacionais para o reuso buscando a utilização segura deste recurso (Tabela 5.10.1).

Tabela 5.10.1: Padrões para água de reuso adotados neste estudo (Semura et al., 2004)

	Cloro residual livre, mg/L	DBO ₅ , mg/L	Sólidos solúveis totais, mg/L	Coliformes fecais (NMP/100 mL)	Turbidez (NTU)	pH	Helmintos (ovos/L)	Óleos e graxas, mg/L
OMS		-	-	<1000	-	-	<1	-
Espanha		<25	<35	≤200	<20	6,0 a 9,0	-	-
México		<30	<30	<1000	-	-	≤5	<15
Semura et al., 2004	2 a 6	<25	<35	<200	<20	6,0 a 9,0	-	Visualmente ausente
Flórida (EUA)		<20	<5	Nd em 75% das amostras	<20	-	-	-

A filtração em leito granular é um dos métodos mais simples de tratamento terciário da água. Os filtros são também utilizados para remover contaminantes biológicos como cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* (Spruce, 2004), que são resistentes à desinfecção. Outra aplicação da filtração granular são os reatores catalíticos de leito fixo. A operação do filtro tem um comportamento inerentemente transiente, causado pela deposição de partículas na superfície dos grãos, alterando a geometria dos espaços dos poros e gradualmente diminuindo a permeabilidade do leito. O tratamento primário, secundário e

terciário do esgoto doméstico pode reduzir 90-99% dos microrganismos entéricos, mas para o reuso da água, é necessário um método mais eficiente de eliminação dos microrganismos.

Recentemente, os processos avançados de oxidação (POA) têm sido introduzidos para a desinfecção de efluentes líquidos. Estes processos são baseados na utilização de oxidantes secundários (como os radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$) (Teixeira e Jardim, 2004). Embora o peróxido de hidrogênio tenha baixa eficiência contra microrganismos entéricos, sua combinação com a radiação UV ou com íons ferro (processo Fenton), dentro da classe geral dos POA's tem mostrado bons resultados. Entretanto, para aplicação em larga escala, a quantidade necessária de peróxido de hidrogênio para alcançar a destruição os microrganismos entéricos pode ser elevada, inviabilizando economicamente sua aplicação. Catalisadores mais estáveis e eficientes para a decomposição do peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxila, têm sido propostos tais como: zeólitas com elevado conteúdo de ferro, areia recoberta com óxidos de ferro, argilas. Entretanto, não tem sido demonstrado a sua aplicabilidade na desinfecção de água.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de uma unidade piloto de filtração adsorptiva em leito fixo, seguido da oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio, na remoção de contaminantes remanescentes do tratamento de lodos ativados permitindo assim o polimento e desinfecção do esgoto tratado e adequando-o às características físico-químicas e microbiológicas aos padrões exigidos para o reuso.

5.10.2 Material e Métodos

5.10.2.1 Catalisador granular: Carbotrat Premium® fornecidos pela Carbonífera Criciúma S.A., ($d_p = 0,73\text{-}0,81\text{ mm}$).

5.10.2.2 Agente Oxidante: Peróxido de hidrogênio (50%, m/v) fornecido Degussa (Brasil).

5.10.2.3 Efluente de Esgoto Sanitário Tratado (EST)

O efluente utilizado nos experimentos foi esgoto doméstico tratado através do processo biológico de lodos ativados, coletado na Companhia Catarinense de Água e

Saneamento – CASAN. A Tabela 5.10.2 mostra as características médias do efluente utilizado nos experimentos, sendo que a caracterização do mesmo foi realizada segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

Tabela 5.10.2: Características do esgoto sanitário tratado (EST)

PARÂMETROS	Faixa de medições
pH	6,0 - 8,5
Sólidos Totais (mg/L)	655 – 670
Sólidos Suspensos (mg/L)	20 – 75
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	645 – 655
DBO ₅ (mg O ₂ de/L)*	5-10
DQO (mg de O ₂ /L)	20 – 110
Cor (mg Pt Co/L)	70 – 265
Turbidez (FTU)	5 – 150
Coliformes Totais (NMP/100mL)	10⁴ - 10⁵
Condutividade (µS)	700 – 2200

* Companhia Catarinense de Água e Saneamento – CASAN

5.10.2.4 Sistema experimental

Foram utilizadas duas unidades idênticas, montadas em série (Figuras 5.10.1 e 5.10.2). A primeira operava como unidade de filtração adsortiva, por onde era alimentado o esgoto sanitário tratado (EST), em escoamento descendente. À saída da unidade A, existia um ponto para tomada de alíquotas do líquido filtrado (ESTF), que era periodicamente coletado e posteriormente determinadas suas características físicas e químicas para avaliação da eficiência do processo de filtração adsortiva. O ESTF era então alimentado à unidade B (reator catalítico) juntamente com peróxido de hidrogênio. A vazão de peróxido de hidrogênio era ajustada de modo que a sua concentração na entrada da unidade B fosse igual a determinada no experimento, a faixa de estudo foi de 100, 175 e 250 mg/L. A saída da unidade B existia outro ponto de amostragem, para coleta e posterior caracterização do líquido tratado (ESTFO).

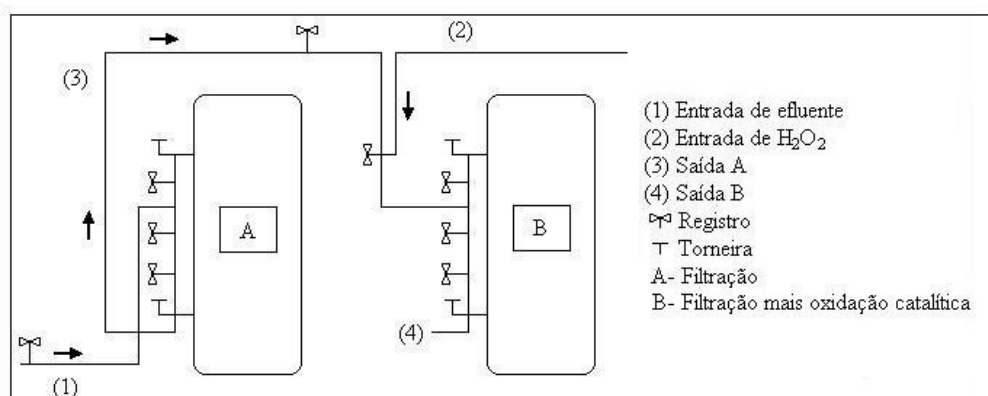


Figura 5.10.1: Esquema da unidade piloto



Figura 5.10.2: Aparato experimental

5.10.2.5 Análises

Cor: As análises de cor foram determinadas em espectrofotômetro digital Modelo 724, através da leitura da absorbância a 455 nm, sendo expressa em mgPtCo/L.

Turbidez: As análises de turbidez foram realizadas em espectrofotômetro a 180°, no comprimento de onda de 450 nm, e expressas em FTU.

Medida de pH: foi utilizado o medidor de pH Micronal B – 474, previamente calibrado.

Coliformes Totais: Para a análise de Coliformes totais, utilizou-se o kit microbiológico Coligel 100K, usado para a quantificação bacteriana.

Demanda Química de Oxigênio: As análises da demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado (AWWA, 1995).

Condutividade: para a medida da condutividade utilizou-se um condutivimêtro da marca Instrutherm CD-850 e estas foram expressas em μS .

5.10.2.6 Procedimento

O esgoto sanitário tratado (EST) resultante do tratamento secundário de lodos ativados alimentava a unidade A do aparato experimental, à vazão de 660 mL/min, de forma que o tempo de residência fosse de 10 minutos. Em seguida, o líquido efluente da unidade A (ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado) alimentava a unidade B, após a adição de peróxido de hidrogênio. Peróxido de hidrogênio era continuamente alimentado na unidade B, utilizando-se uma bomba dosadora, à vazão tal que determinava que a sua concentração na entrada da unidade B fosse a desejada para o experimento. O tempo de residência na unidade B foi também fixado como 10 minutos. Alíquotas do EST, ESTF e ESTFO (esgoto sanitário tratado, filtrado e oxidado) eram recolhidas periodicamente e submetidas às análises de caracterização. O sistema experimental foi operado continuamente por 8 horas, após o qual a alimentação era interrompida para a realização da retrolavagem com água tratada à vazão que permitisse a expansão de pelo menos 30% do leito. O conjunto foi avaliado por um período contínuo de 5 dias.

5.10.3 Resultados

5.10.3.1 Remoção de Turbidez

A turbidez pode ser usada como parâmetro indicador da eficiência do tratamento (Teixeira et al., 2004), quando o objetivo é a remoção de sólidos suspensos e de microrganismos. A Figura 5.10.3 mostra os resultados médios dos 5 dias de operação obtidos durante a filtração adsortiva/oxidativa utilizando a concentração de peróxido de hidrogênio de 100 mg/L em função do tempo de operação. Como anteriormente descrito, o sistema operou por cinco dias consecutivos, sendo os resultados médios mostrados na Figura 5.10.3. Observou-se que após a retrolavagem, tanto a unidade A (filtração adsortiva) quanto a unidade B (filtração adsortiva + oxidação avançada) voltavam a operar com a

eficiência inicial, indicando que o processo de retrolavagem é eficiente para remover os sólidos em suspensão do EST que se acumulavam na porosidade do leito.

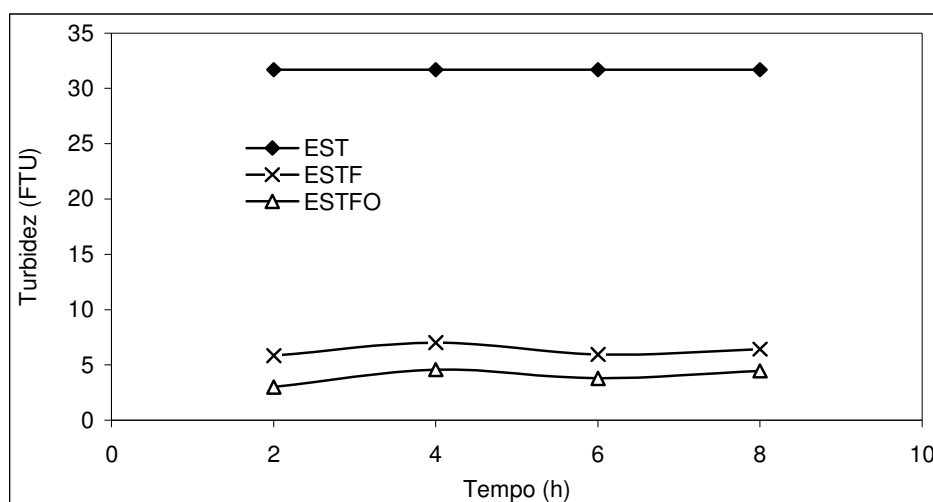


Figura 5.10.3: Remoção da Turbidez (média dos 5 dias de operação) em função do tempo de operação do sistema. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 100mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

Os resultados mostraram que a filtração adsortiva é um processo eficiente para a remoção de turbidez e que as características texturais do Carbotrat Premium® são adequadas para sua aplicação contínua, sem perda irreversível da capacidade adsortiva, uma vez que esta foi recomposta pela retrolavagem da unidade A (Vargas et al., 2007). A oxidação avançada utilizando Carbotrat Premium® e peróxido de hidrogênio contribui adicionalmente para a remoção de turbidez (Figura 5.10.3).

A Figura 5.10.4 apresenta os resultados médios obtidos para a remoção de turbidez, quando se utilizou a concentração 175 mg/L de peróxido de hidrogênio na unidade B, observou-se uma remoção na faixa de 98% nos três primeiros dias de filtração, a remoção no quinto dia ficou em torno de 90%. Os resultados mostraram o bom desempenho dos filtros obtendo-se os níveis desejados para água de reuso quanto a remoção de sólidos suspensos, visto que as características do efluente na saída do filtro A, já se encontrava

dentro dos padrões internacionais exigidos para reuso, sendo que o filtro B apenas potencializou esta remoção.

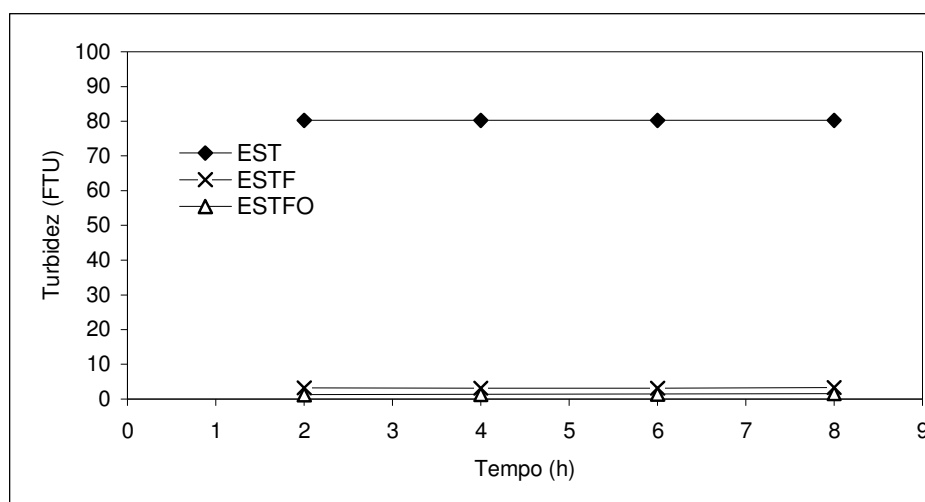


Figura 5.10.4: Remoção da Turbidez (média dos 5 dias de operação) em função do tempo de operação do sistema. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 175mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

A Figura 5.10.5 mostra a remoção de turbidez quando se aplicou uma concentração de 250 mg/L de peróxido de hidrogênio. A redução da turbidez ficou na faixa de 84% na saída da unidade A no primeiro dia de filtração alcançando cerca de 91% na saída da unidade B. No quinto ciclo de operação, a remoção de turbidez permanecia ainda inalterada na saída da unidade B (89%). As diferenças observadas na remoção da turbidez do experimento onde se utilizou 175 mg/L de H_2O_2 para o com 250 mg/L de H_2O_2 , provavelmente estão relacionadas a diferença na concentração de sólidos presentes no efluente, visto que a carga de sólidos suspensos presente no efluente utilizado no experimento com 175 mg/L era bastante elevada, este excesso de particulados pode ter servido como uma barreira a mais para a passagem do líquido acentuando assim a remoção.

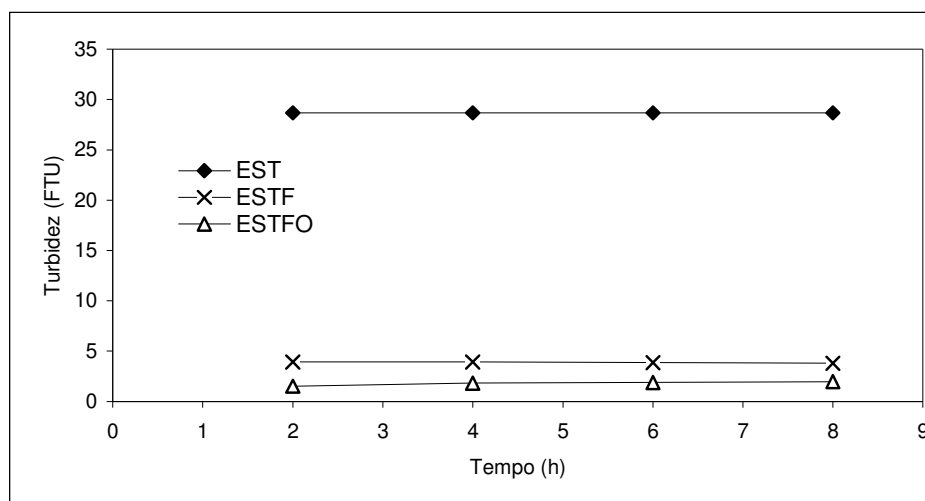


Figura 5.10.5: Remoção da Turbidez (média dos 5 dias de operação) em função do tempo de operação do sistema. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 250mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

Apesar de ter apresentado remoção inferior a alcançada no experimento anterior, a concentração de sólidos obtida após o processo demonstrou a eficiência do mesmo, pois conseguiu-se chegar aos padrões exigidos para turbidez quando se objetiva a obtenção de água para reúso.

O aumento na remoção da turbidez está associada à redução da presença de microrganismos presentes na água (Teixeira et al. 2004). Desta forma, se justifica a utilização de uma unidade de filtração (unidade A) antes do reator catalítico.

5.10.3.2 Remoção de coliformes totais

A Figura 5.10.6 mostra a remoção das bactérias Coliformes totais/ *E.coli* que é um dos principais fatores limitantes do reúso do esgoto sanitário tratado, sendo um indicador de contaminação fecal (Blumenthal, et al. 2000).

Observou-se uma remoção média de aproximadamente 75% da unidade B. Comparando-se os resultados obtidos onde se utilizou somente o processo de filtração (unidade A) e os alcançados com o uso conjunto de peróxido de hidrogênio, observou-se o

efeito oxidativo do H_2O_2 , efeito este que deve estar associado à formação dos radicais hidroxila (*OH), pois peróxido de hidrogênio tem baixa eficiência na inativação de microrganismos entéricos. Os radicais hidroxila (*OH) são fortes agentes oxidantes e podem reagir diretamente com o microrganismo causando a sua inativação, ou ainda reagir com outras espécies químicas resultando na formação de outros radicais (Lubello et al., 2004).

Resultados adicionais (Figura 5.10.7 e 5.10.8) demonstraram que o uso combinado de Carbotrat Premium® e peróxido de hidrogênio em concentrações na faixa de 250 a 500 mg/L resulta na obtenção dos padrões para água de reuso quanto a presença de coliformes totais, utilizando tempos de residência de 10 minutos, em reatores de leito fixo (Vargas et al, 2007). A utilização de um catalisador sólido, tal como o Carbotrat Premium ® pode provocar a decomposição controlada do peróxido de hidrogênio, para formar radicais *OH , que reagem próximo à superfície do sólido com espécies dissolvidas ou adsorvidas na superfície do sólido (Vargas, et al., 2007).

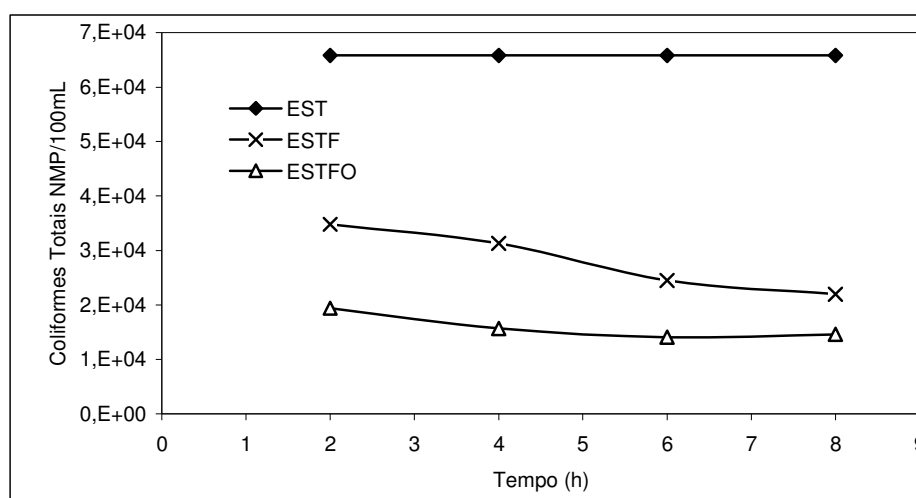


Figura 5.10.6: Remoção de Coliformes Totais (média de 5 dias) em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 100mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

A geração dos radicais hidroxila (*OH) não aumenta significativamente a toxicidade do peróxido de hidrogênio, pois como os radicais *OH são muito instáveis, ocorre sua autodestruição enquanto se difundem no meio líquido. Assim, devido à alta reatividade dos radicais *OH e sendo estas espécies reativas de curta duração é provável que estas reajam apenas na fase líquida, apresentando um potencial mínimo para a difusão através da bicamada lipídica (Watts et al. 2003).

Observou-se, que utilizando a concentração de 100 mg/L de H₂O₂ juntamente com a barreira física oferecida pelo leito granular de carvão, houve uma remoção na faixa de aproximadamente 70% no início do processo chegando a 80 % após 6 horas de filtração, este pequeno aumento na remoção está diretamente associado ao aumento na remoção na unidade A, reduzindo a carga bacteriana na entrada do segundo filtro ou ainda está relacionado ao aumento na remoção da turbidez na unidade A. Os microrganismos ficam mais acessíveis à ação oxidante do peróxido de hidrogênio e dos radicais hidroxila e hidroperóxil, por não apresentarem à barreira física oferecida pelos sólidos em suspensão (Vargas, et al., 2007), justificando a necessidade da filtração adsortiva que ocorre na unidade A para aumentar a eficiência da destruição dos microrganismos na unidade B.

Através dos resultados experimentais (Figura 5.10.7) notou-se o bom desempenho do uso conjunto do processo de filtração e da oxidação catalítica com concentração de H₂O₂ de 175mg/L quando se busca a redução da carga bacteriana presente no efluente, visto que a presença destes microrganismos limita a utilização destas águas, houve uma remoção média de cerca de 70% na unidade A no primeiro dia de filtração, chegando a 85% na saída da unidade B.

O aumento na concentração de peróxido de hidrogênio acentua a remoção destes microrganismos, possivelmente por apresentar além do efeito oxidativo oferecido pelos radicais OH* formados da decomposição do peróxido o efeito tóxico deste agente oxidante (Watts et al. 2003).

Outro fator bastante relevante que deve ser levado em consideração é a carga de Coliformes na entrada, visto que observou-se que em dias chuvosos a quantidade de células bacterianas foi bastante elevada, dificultando assim a remoção das mesmas.

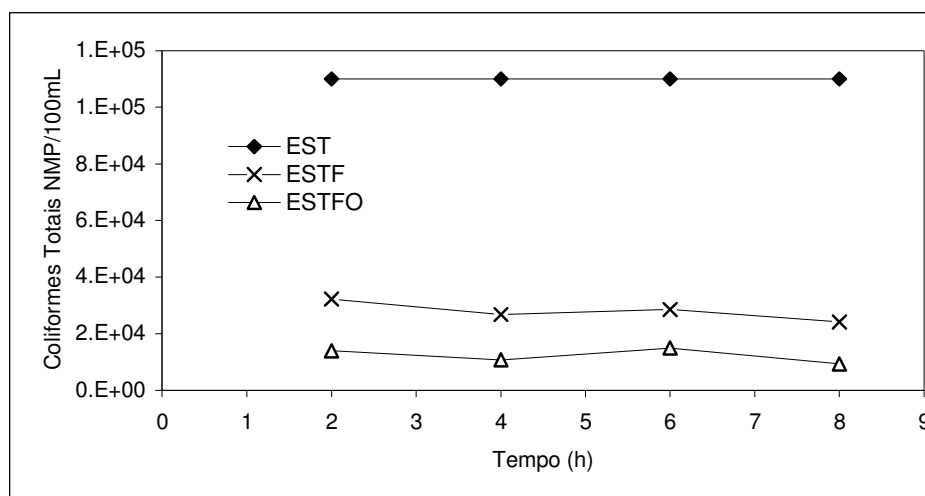


Figura 5.10.7: Remoção de Coliformes Totais (média de 5 dias) em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 175mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

Observou-se (Figura 5.10.8), que utilizando a concentração de 250 mg/L de H_2O_2 juntamente com a barreira física oferecida pelo leito granular de carvão, houve uma remoção na faixa de aproximadamente 99% no início do processo chegando a 70 % após 5 dias de filtração. Os bons resultados obtidos nos três primeiros dias de filtração estão associados ao funcionamento satisfatório da unidade A, que é responsável pela redução da carga bacteriana na entrada do segundo filtro ou ainda está relacionado ao aumento na remoção da turbidez na unidade A, justificando assim a necessidade da filtração adsortiva que ocorre na unidade A aumentando a eficiência na remoção dos microrganismos na unidade B.

A remoção eficiente destas bactérias resulta em um efluente com as características necessárias para água de reuso, segundo os padrões internacionais adotados neste trabalho.

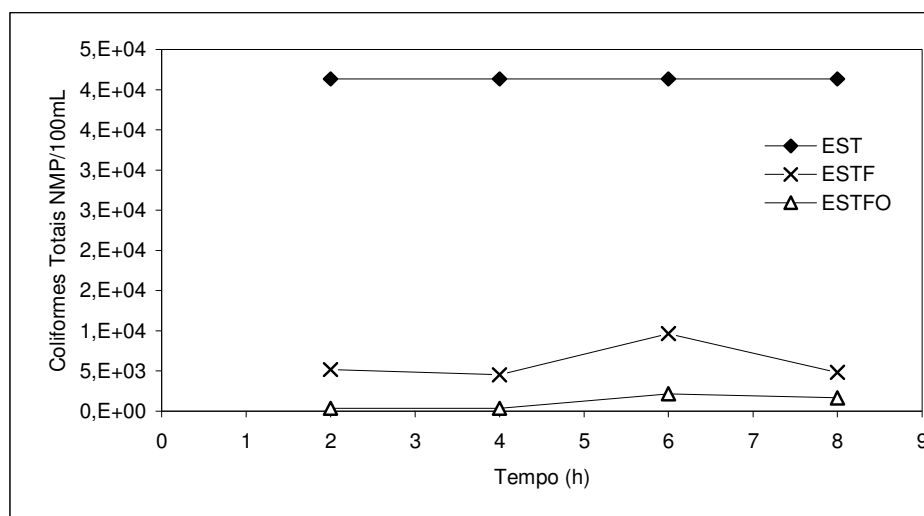


Figura 5.10.8: Remoção de Coliformes Totais (média de 5 dias) em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 250mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

5.10.3.3 Remoção de cor

A Figura 5.10.9 mostra os resultados de remoção de cor quando da utilização de 100mg/L de peróxido de hidrogênio na unidade B, que alcançou cerca de 50% na unidade A e 70% na unidade B, sugerindo assim que o peróxido de hidrogênio e os radicais hidroxila formados da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio sobre o Carbotrat Premium® podem agir conjuntamente com o processo de filtração oxidando possíveis contaminantes dissolvidos.

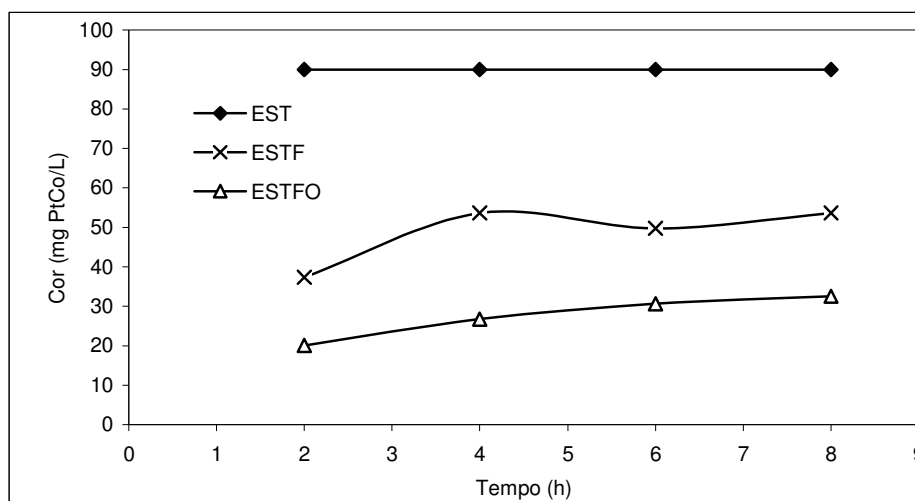


Figura 5.10.9: Remoção de Cor (média de 5 dias) em função do tempo de operação . (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 100mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

Na Figura 5.10.10 encontram-se os resultados obtidos no experimento onde se utilizou 175mg/L de H_2O_2 na unidade B, observou-se uma redução expressiva na remoção de cor, demonstrando assim a eficácia do processo de filtração (unidade A) onde se obteve uma remoção na faixa de 60%, o uso conjunto da oxidação catalítica (unidade B) acarretou em um aumento na remoção de aproximadamente 30%, visto que a decomposição do peróxido de hidrogênio resulta na formação de radicais hidroxil responsáveis por potencializar o efeito oxidativo do peróxido de hidrogênio, aumentando os níveis de remoção de sólidos dissolvidos presentes no efluente.

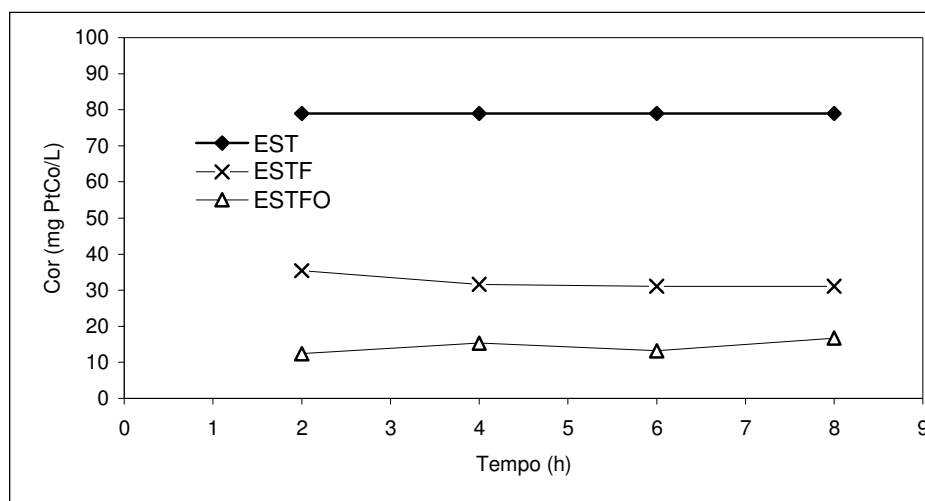


Figura 5.10.10: Remoção de Cor (média de 5 dias) em função do tempo de operação . (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 175mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

A Figura 5.10.11 apresenta os resultados obtidos quando da utilização de 250 mg/L de peróxido de hidrogênio na unidade B, observou-se um comportamento similar ao obtido quando da utilização de 175mg/L de H_2O_2 , sugerindo assim que o aumento na concentração do agente oxidante não acarretou em um aumento expressivo na remoção da cor.

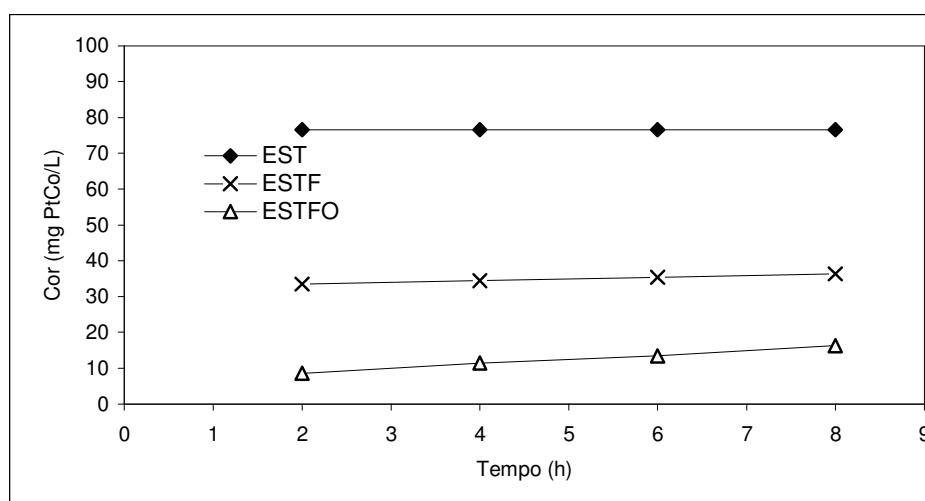


Figura 5.10.11: Remoção de Cor (média de 5 dias) em função do tempo de operação . (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída

da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 250mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

5.10.3.4 Remoção de DQO

Na Figura 5.10.12, encontram-se os resultados referentes à remoção da demanda química de oxigênio em função do período de filtração. Uma remoção de DQO média, na ordem de 40% foi obtida na unidade A, que aumentou para valores da ordem de 50% na unidade B.

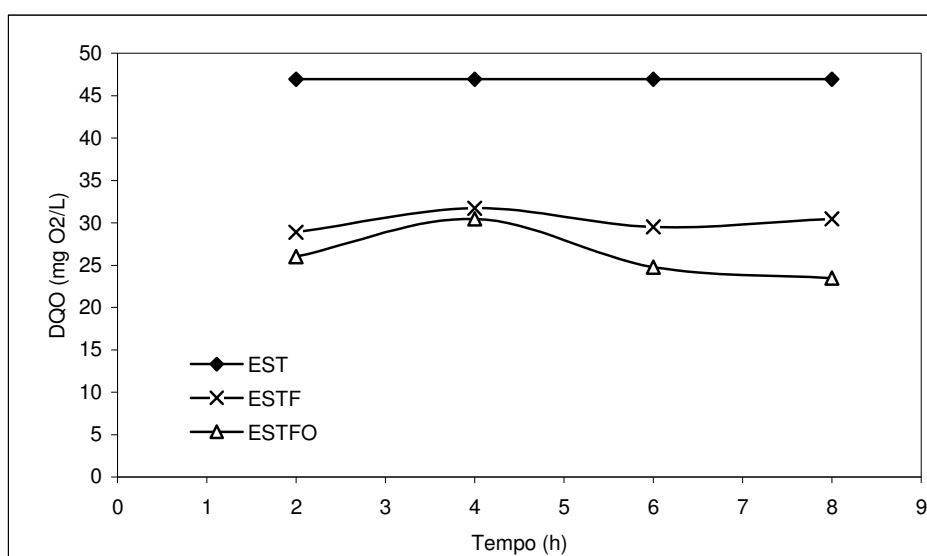


Figura 5.10.12: Remoção DQO (média de 5 dias) da em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 100mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

A Figura 5.10.13 mostra os resultados médios obtidos durante os cinco dias de filtração e oxidação catalítica onde se observou uma pequena remoção na DQO, possivelmente associada a adsorção de compostos orgânicos presentes no efluente, a remoção ficou em torno de 50 % nos primeiros dias de filtração chegando a 20% no quinto

dia. Neste experimento não observou-se aumento na remoção da DQO com a passagem do efluente da saída da unidade A pela unidade B.

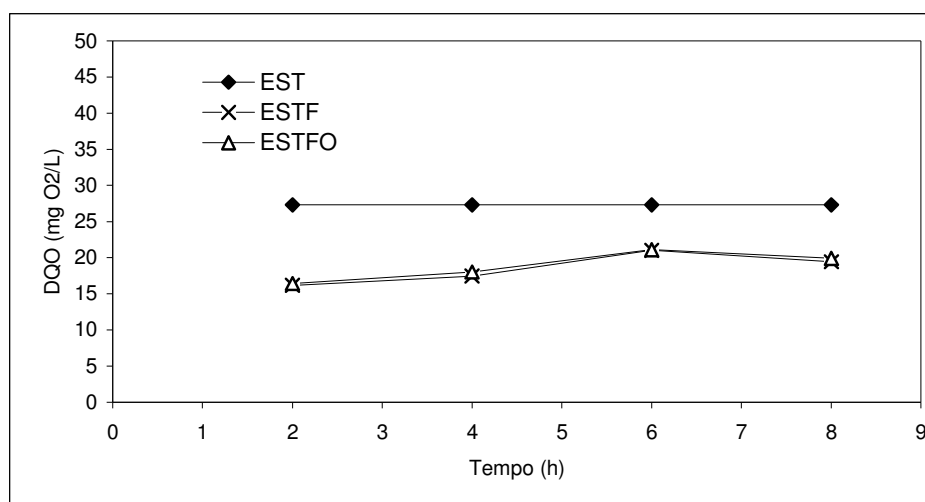


Figura 5.10.13: Remoção DQO (média de 5 dias) da em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 175mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

Notou-se a presença de peróxido de hidrogênio residual (5mg/L) já no primeiro dia de filtração chegando em torno de 30mg/L ao final dos 5 dias de filtração, isto leva a crer que pode ter ocorrido a formação de caminhos preferenciais no leito de carvão, diminuindo assim o contato do peróxido de hidrogênio com o mesmo, reduzindo desta forma a decomposição do peróxido de hidrogênio. Os valores de DQO apresentados na figura 5.10.13, estão corrigidos descontando-se o valor referente a interferência do peróxido de hidrogênio na análise.

A Figura 5.10.14 mostra os resultados obtidos no experimento utilizando-se 250 mg/L de H₂O₂ onde obteve-se uma remoção de DQO média de cerca de 50% no primeiro dia de filtração na unidade A, chegando a 63% na saída da unidade B.

Observou-se o surgimento de residual de peróxido de hidrogênio a partir do segundo dia de filtração (2 mg/L), chegando a 25 mg/L ao final do quinto dia. Provavelmente ocorreu a formação de caminhos preferenciais no leito de carvão reduzindo

assim a decomposição do peróxido de hidrogênio. Os valores de DQO apresentados na figura 5.10.14, estão corrigidos descontado-se o valor referente à interferência do peróxido de hidrogênio na análise.

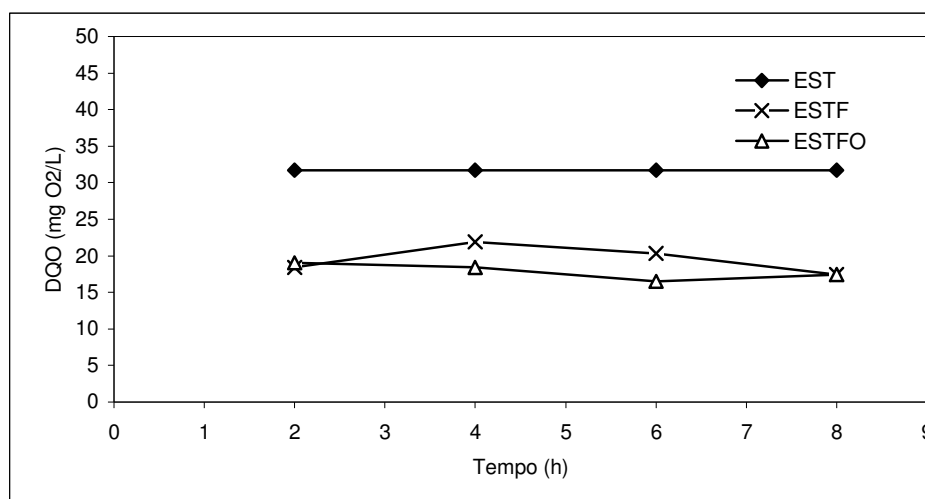


Figura 5.10.14: Remoção DQO (média de 5 dias) da em função do tempo de operação. (EST – esgoto sanitário tratado; ESTF – esgoto sanitário tratado e filtrado, coletado à saída da unidade A; ESTFO – esgoto sanitário tratado e 250mg/L de peróxido de hidrogênio, filtrado e oxidado, coletado à saída da unidade B).

5.10.3.5 Análise de custos para a implementação do processo de filtração adsorbtiva/oxidativa para polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso

Na avaliação de custos levou-se em consideração os custos dos equipamentos (custo capital) os custos de manutenção, operação, de insumos no tratamento e o custo da energia. O presente trabalho não considera os custos de infra-estrutura para implantação ou adaptação do local que irá receber o presente sistema de reuso como, tubulações e conexões para levar o efluente até a estação de reuso, bem como os custos com a instalação elétrica e manutenção da mesma. A metodologia usada para o desenvolvimento da análise de custos segue as proposições apresentadas por Oenning Junior (2006) e são mostradas a seguir.

Custo capital: esta relacionado aos os custos com equipamentos, foi obtido através de consulta à uma empresa fornecedora do mercado brasileiro (Jojaco, 2007.), levando-se em consideração as características do EST, os dados obtidos nos testes em escala piloto e a vazão de filtração de 5 m³/h utilizada para o dimensionamento do projeto;

Depreciação: o tempo de depreciação utilizado para o capital fixo investido foi de dez anos que segundo Oenning Junior (2006) é o tempo usualmente aplicado para estações de tratamento de efluentes;

Manutenção: embora Oenning Junior (2006) sugira que os custos de manutenção sejam avaliados com base no custo capital fixo dos equipamentos, neste trabalho o custo de manutenção dos filtros, bombas, tubulações e acessórios foram obtidos através da empresa que fornece o equipamento e se responsabiliza pela manutenção anual (Jojaco, 2007.).

Custo de operação: para o funcionamento dos filtros que compõe a estação de reuso é necessária a presença de um operador, sendo que o mesmo pode cuidar de vários sistemas ao mesmo tempo ou realizar outros serviços. Nesta operação, o trabalho diário do operador é quase que exclusivamente dedicado à operação de retrolavagem dos filtros. As informações referentes ao número de homens-hora para operar o sistema, foram obtidas da empresa fornecedora do material granular utilizado nos filtros, dispensando aproximadamente 20% de seu tempo para a operação e controle da estação (Oenning Junior, 2006). A estimativa de cálculo do valor gasto com o operador foi realizada considerando um valor salarial médio da categoria, sendo estes valores fornecidos pela Carbonífera Criciúma S.A., acrescidos 105 % de encargos sociais sobre o valor salarial (Oenning Junior, 2006).

Insumos: os custos referentes aos insumos gastos no processo como o catalisador sólido Carbotrat Premium[®] que compõe o meio granular foi obtido através da empresa fornecedora (Carbonífera Criciúma S.A.) sem que fosse levado em consideração a necessidade de trocas regulares, visto que por ser um produto novo no mercado não se tem a estimativa da vida útil do material. Testes preliminares realizados em planta piloto demonstram que o processo de retrolavagem é eficiente em manter as características originais do produto em questão. O consumo do agente oxidante H₂O₂, foi calculado levando-se em consideração a vazão utilizada no dimensionamento do filtro proposto no

projeto ($5\text{m}^3/\text{h}$), bem como a concentração utilizada na unidade B de filtração/oxidação catalítica (250 mg/L).

Energia elétrica: o custo do kWh foi obtido através de consulta a concessionária fornecedora de energia de Santa Catarina – CELESC. O valor da tarifa obtido através do site da empresa por kWh para indústria, foi acrescido de 25 % de ICMS, PIS/COFINS 5,2 %.

Na realização da conversão dos valores em reais para dólar americano, foi considerada a cotação do dia 10/12/2007 retirada do site oficial do Banco Central do Brasil com valor de fechamento no dia de R\$ 1,7612.

A Tabela 5.10.3 apresenta os dados utilizados para a realização do dimensionamento dos filtros e consequentemente a formulação do orçamento utilizado na análise de custos.

Tabela 5.10.3: Dados para dimensionamento dos filtros

Características do Filtro	
Vazão de filtração (m^3/h)	5
Tempo de residência (min.)	10
Massa de catalisador - Carbotrat Premium® (kg)	1.350
Diâmetro do Filtro (mm)	1.300
Altura útil do Filtro (mm)	1.650
Altura Total (mm)	2.500
Taxa de filtração ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$)	3.8
Vazão de retrolavagem (m^3/h)	35
Expansão do leito na retrolavagem (m^3/h)	30

A Figura 5.10.15 mostra esquematicamente o conjunto das unidades de filtração adsortiva e oxidação .

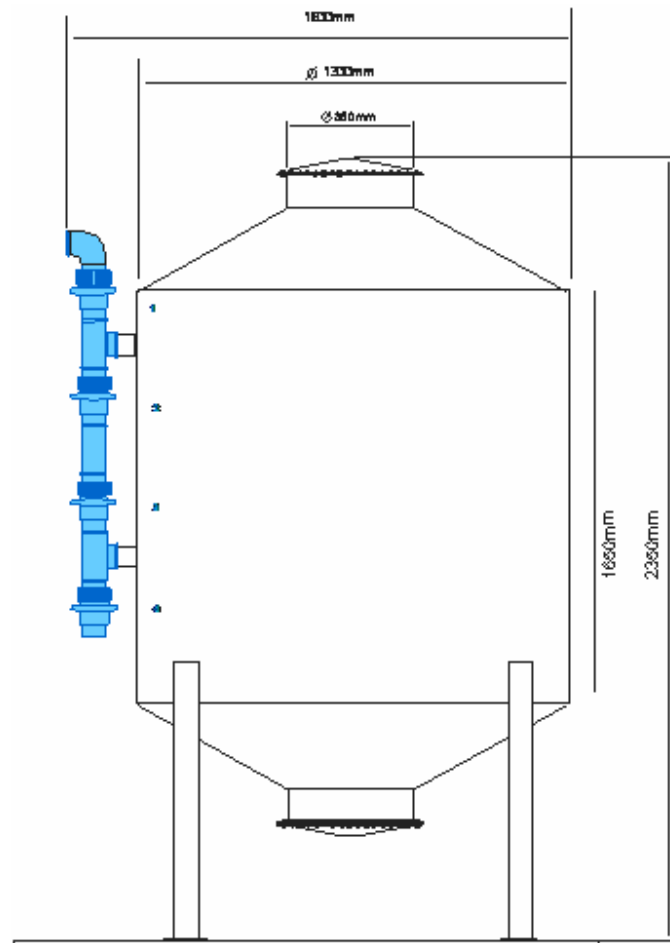


Figura 5.10.15: Esquema de cada unidade isolada

A Tabela 5.10.4 apresenta a análise de custo para a implementação da estação de reuso de esgoto sanitário tratado através do processo de filtração adsortiva seguido de filtração adsortiva/oxidação catalítica, levando-se em consideração uma vazão de entrada de efluente de $5\text{m}^3/\text{h}$ com tempo de residência de 10 minutos no interior de cada unidade.

Tabela 5.10.4: Análise de custos capital e operacional estação de reuso de EST

SISTEMA DE FILTRAÇÃO ADSORTIVA E FILTRAÇÃO ADSORTIVA/OXIDAÇÃO CATALÍTICA						
	Descrição dos custos	Unid.	Quant.	Custo unitário (R\$)	Custo Total (R\$)	Custo Total (US\$)
1	Custo Capital					
1.1	Filtro (carvão granular) modelo J 1300 ⁽¹⁾	un.	2	20.850	41.700	23.677
1.2	Bomba dosadora digital BDE – 01 TP 02 ⁽¹⁾	un.	2	550	1.100	625
1.3	Bomba centrífuga p/ retrolavagem FAMAK ⁽¹⁾	un.	1	1666	1.666	946
	TOTAL CAPITAL				44.466	25.247
	Depreciação do capital ⁽²⁾	ano	10	44.466	4.446	2.524
2	Custo de manutenção					
2.1	Manutenção dos filtros ⁽¹⁾	ano	1	3.000	3.000	1.703
2.2	Fator de manutenção bombas e acessórios (sobre o valor do capital fixo) ⁽²⁾	%/ano	4,0%	44.466	1.779	1.010
2.3	Fator de manutenção da tubulação (sobre o valor capital fixo) ⁽²⁾	%/ano	2,0%	44.466	889	505
3	Custo Operacional					
3.1	1 pessoa para operar os filtros (salário médio R\$ 800,00/mês x 12 meses x 105% de encargos sociais) ⁽³⁾	%/ano	20%	19.680	3.936	2.235
4	Custo Insumos					
4.1	Carvão mineral Carbotrat Premium® (massa de catalisador = 1350 kg por filtro) ⁽⁴⁾	Ton.	2,7	2.500	6.750	3.833
4.2	Peróxido de hidrogênio 50% p operando 20 horas/dia ⁽⁵⁾	ton/ano	18	2.000	36.000	20.441
5	Custos Energia Elétrica (R\$ 0,4076/kWh)⁽⁶⁾					
5.1	Bomba centrífuga p/ retrolavagem (2237 Watts) 2 horas/dia	kWh/ano	1.633	0.4076	666	378
5.2	Bomba dosadora digital (30 Watts) 20 horas/dia	kWh/ano	219	0.4076	89	50
	CUSTO TOTAL SECUNDÁRIO/ANO				53.109	30.155
	CUSTO TOTAL SECUNDÁRIO/ANO + DEPRECIACÃO				57.555	32.679
	Volume anual de efluente tratado (m³/ano)				36.500	

	(5m ³ /h*20h*365 dias/ano)		
	Custo do tratamento de filtração adsortiva + filtração adsortiva e oxidação catalítica	1,57 (R\$/m³)	0,89 (US\$/m³)

⁽¹⁾ Indústria e Comércio de Filtros Purificadores JOJACO Ltda.

⁽²⁾ Oenning Junior (2006)

⁽³⁾ Carbonífera Criciúma S.A e Oenning Junior (2006)

⁽⁴⁾ Carbonífera Criciúma S.A

⁽⁵⁾ Peróxidos do Brasil Ltda; (H₂O₂ 50%, densidade= 1,19g/mL a 25°C)

⁽⁶⁾ Centrais Elétricas de Santa Catarina – Celesc S/A

⁽⁷⁾ Os filtros operando durante 365 dias trabalhados anualmente, em uma vazão de 5m³/h.

No Brasil a Companhia de Saneamento básico de São Paulo – SABESP, tem comercializado a água de reuso obtida a partir do esgoto sanitário tratado, para fins não potáveis pela indústria na refrigeração de equipamentos e diversos outros processos, tais como: empresas de construção civil, prefeituras, comércio e transportadoras (SABESP, 2007). As tarifas referentes a aquisição de água de reuso da SABESP, encontram-se na faixa de valores entre R\$ 0,77/m³ a R\$ 2,58/m³, sendo que a variação de valores ocorre dependendo da qualidade da água de reuso (SABESP, 2007).

A SABESP tem adotado os padrões de qualidade de água de reuso apresentados na Tabela 5.10.5, juntamente encontram-se as características do ESTFO obtidas utilizando o processo proposto no presente trabalho.

Tabela 5.10.5: Padrões de qualidade de água de reuso e comparação com os resultados obtidos neste trabalho

	Semura et al (2004) ⁽¹⁾	OMS ⁽¹⁾	ESTFO ⁽²⁾
Cl residual (mg/L)	2 a 6	-	nd
DBO ₅ (mg/L)	< 25	-	5 a 10 ⁽³⁾
Sólidos solúveis Totais (mg/L)	< 35	-	nd
Coliformes fecais (NMP/100 mL)	< 200	<1000	300
Turbidez (NTU)	< 20	-	< 5
pH	6,0 a 9,0	-	6,0 a 8,5
Helmintos (ovos/L)	-	< 1	nd
Óleos e graxas (mg/L)	Visivelmente ausente	-	nd

⁽¹⁾ Padrão de água de reuso utilizado pela SABESP (Semura et al., 2004).

⁽²⁾ Valores médios obtidos nos experimentos com a planta piloto

⁽³⁾ Resultado fornecido pela Companhia de Águas e Saneamento de Santa Catarina, (CASAN, 2007)

Nd - não determinado

As características do ESTFO obtidos neste trabalho são próximos propostos pela SABESP, e melhores do que o proposto pela OMS (Semura et al., 2004), mostrando a possibilidade da utilização do processo de filtração adsortiva + filtração adsortiva/oxidação catalítica para a obtenção de água de reuso através do esgoto sanitário tratado, sendo que os custos para o tratamento encontram-se dentro daqueles que são atualmente praticados no mercado nacional para água de reuso.

O tempo para o retorno do investimento realizado na implementação da estação de reuso utilizando o processo de filtração adsortiva + filtração adsortiva/oxidação catalítica é de aproximadamente 12 meses, considerando o valor da venda da água de reuso de R\$ 2,58/m³. A estimativa do tempo de retorno de investimento leva em consideração o custo capital de investimento e o lucro obtido com a venda da água de reuso.

É necessário ressaltar que o tratamento apresentado neste trabalho apresenta um custo relativamente elevado se comparado a tratamentos convencionais como a cloração, principalmente por necessitar de concentrações de H₂O₂ maiores que 100 mg/L. Um exemplo de processo de cloração é a utilização do cloro gasoso, onde o custo fica em torno de R\$ 0,012 à 0,024 R\$/m³ de esgoto doméstico tratado (PROSAB, 2003). No entanto deve-se enfatizar, que este custo dependerá das características do efluente e da dosagem necessária para o tratamento. Assim deve-se destacar os benefícios proporcionados pelo processo apresentado neste trabalho, visto que neste caso diferentemente do tratamento convencional com cloro não há a formação de compostos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos extremamente prejudiciais a saúde humana (Koivunen e Tanski, 2005).

5.10.4 Conclusão

Pode-se concluir que o processo de filtração/adsortiva quando utilizado conjuntamente com o processo de oxidação catalítica apresenta-se como uma tecnologia bastante promissora quando se busca como objetivo o reuso de esgoto sanitário tratado. A inativação dos microorganismos entéricos pode ser alcançada através deste processo, visto que no caso da turbidez e da cor se conseguiu chegar aos padrões internacionais exigidos para água de reuso. A concentração de peróxido de hidrogênio de 100 mg/L não é suficiente para destruição completa de coliformes totais, no tempo de residência de 10

minutos, mas resultados adicionais demonstraram que concentrações de peróxido de hidrogênio na ordem de 250 mg/L foi suficiente para produzir efluente com as características necessárias para reuso, no tempo de contato de 10 min. O custo do processo se mostrou acessível levando-se em consideração principalmente a necessidade de determinadas regiões em encontrar fontes alternativas de captação de água, sendo o capital de investimento inicial recuperado 12 meses de operação da planta.

5.10.5 Referências Bibliográficas

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

BLUMENTHAL U. J.; PEASEY A.; RUIZ-PALACIOS G.; AND MARA D. D., (2000). Guidelines for the microbiological quality of treated wastewater used in agriculture: recommendations for revising WHO guidelines. *Special Theme – Environment and Health, Bulletin of the World Health Organization*, v.78 (9), p. 1104-1116.

CASAN (2007). Companhia de Águas e Saneamento de Santa Catarina.

JOJACO (2007). Indústria e Comércio de Filtros Purificadores JOJACO Ltda.

KOIVUNEN, J.; HEINONEN-TANSKI, H., (2005). Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Res.*, v. 39, p.1519-1526.

LUBELLO, C.; GORI, R.; NICESE, F. P.; FERRINI, F., (2004). Municipal-treated wastewater reuse for plant nurseries irrigation. *Water Res.*, v. 38, p. 2939-2947.

OENNING JUNIOR, A., (2006). Avaliação de tecnologias avançadas para o reuso de água em indústria metal-mecânica. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Paraná, p. 194-203.

PROSAB – Esgoto: Desinfecção de efluentes sanitários, Volume 3 (2003).

SABESP – www.sabesp.com.br. site acessado em setembro de 2007.

SEMURA, K. A.; RICCITELLI, M.; GONÇALVES, M. C., (2004). Estudo para implantação de reuso e proposição de parâmetros de qualidade para usos urbanos não potáveis a partir das ETEs da RMSP, Anais do XV Encontro Técnico AESABESP, T. 24, 8PP.

SPRUCE, F., (2004). Deep bed filtration attains new levels of performance. *Filtration+ Separation*, p. 28-30.

TEIXEIRA, C. P. A. B; JARDIM, W. F. (2004). Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. *Caderno Temático* Volume 3, UNICAMP.

TEIXEIRA, A. R.; SANTOS, E. P. C.; PÁDUA, V. L.; HELLER, L.; DI BERNARDO, L.; LIBÂNIO, M., (2004). A confiabilidade analítica dos valores de turbidez da água filtrada e seu efeito no cumprimento do padrão de potabilidade. *Engenharia sanitária e ambiental*, v. 9 - Nº 1, p. 65-72.

VARGAS, G. D. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SPRICIGO, D.; JOSÉ, H. J., (2007). Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso. Anais do XVIII Encontro Técnico AESABESP, p.10, PAP0063, São Paulo.

WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L., (2003). Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Advances in Environmental Res.* v. 7, p. 961–968.

6-Conclusões

6. CONCLUSÕES

- O carvão mineral recoberto com óxido de ferro CP, quanto utilizado em método estático não apresentou efeito adsorativo sobre as células de *Escherichia coli* ATCC-25922 e Coliformes totais presentes nos efluentes avaliados neste trabalho.
- A filtração utilizando meios granulares se mostrou um processo eficiente quando se busca a obtenção de efluentes com nível de qualidade necessário para o reuso. Os resultados experimentais mostraram melhorias expressivas nos parâmetros de qualidade analisados (cor, turbidez e DQO), principalmente quando da utilização do carvão mineral AdC e o carvão recoberto com óxido de ferro CP. A filtração em escoamento ascendente apresentou melhores resultados que a filtração em escoamento descendente, possivelmente devido ao fato de que a remoção de sólidos suspensos se dá ao longo de todo o leito de carvão. Contudo optou-se por utilizar nos demais experimentos o sistema de escoamento descendente devido as dificuldades operacionais observadas no sistema de escoamento ascendente.
- O catalisador sólido CP quando utilizado em leito fixo foi o material granular que apresentou melhor desempenho na remoção dos contaminantes presentes no esgoto sanitário tratado, devido a sua superfície irregular e a presença do óxido de ferro que forneceu a este sólido um efeito adicional de adsorção superficial, resultando em um melhor desempenho na remoção da matéria orgânica presente na água a ser tratada.
- Os resultados mostraram que a composição do leito filtrante é um fator determinante para o ajuste do modelo matemático, bem como a uniformidade do mesmo. A previsão do aumento da perda de carga através do modelo de Carman-Kozeny modificado mostrou boa concordância com os dados experimentais, assim como o modelo de Boller e Kavanaugh, na filtração adsorativa utilizando partículas de tamanho uniforme de sólidos com superfícies irregulares e porosas, como AdC e CP, mas falha na descrição do fenômeno quando o leito é composto de duas ou mais camadas de partículas de tamanhos diferentes.

- O modelo cinético de Hom modificado descreveu a cinética de inativação de Coliformes tanto no EST quanto no efluente sintético. Coliformes totais e *Escherichia coli* se mostraram suscetíveis a ação oxidante do peróxido de hidrogênio. Contudo deve se ressaltar que a desinfecção do esgoto sanitário tratado foi mais lenta que a do efluente sintético, possivelmente devido à presença de outros poluentes que devem ser também oxidados pelo peróxido de hidrogênio.
- O peróxido de hidrogênio tem baixa eficiência de desinfecção contra microrganismos entéricos para a desinfecção do esgoto sanitário isoladamente. A cinética de desinfecção do esgoto doméstico tratado depende da concentração de peróxido de hidrogênio e da concentração do catalisador CP.
- O modelo catalítico proposto neste trabalho se mostrou adequado para prever o comportamento da cinética de inativação da bactéria *Escherichia coli* ATCC-25922 quando se utilizou maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (75 e 100 mg/L), independente da concentração de catalisador utilizada no experimento. Contudo quando se utilizou o esgoto sanitário tratado o modelo não descreveu eficientemente o processo, mostrando que o comportamento da inativação dos microorganismos sofre interferência dos demais contaminantes presentes no efluente.
- Os resultados obtidos através das análises cromatográficas mostraram a presença de contaminantes recalcitrantes no esgoto sanitário tratado, compostos estes de origem farmacêutica como o anticonvulsivo, vermífugo, antibióticos sintéticos de uso humano e veterinário (classe das fluoroquinolonas). Os tratamentos de peroxidação e peroxidação catalítica utilizando o catalisador CP administrados ao EST demonstraram a dificuldade em eliminar estes contaminantes persistentes, obtendo-se baixos níveis de oxidação dos mesmos.
- O processo combinado filtração adsorptiva e oxidação catalítica mostrou-se uma tecnologia promissora para o tratamento de efluente de esgoto sanitário tratado. A barreira física do leito granular e as reações superficiais heterogêneas são os principais mecanismos da remoção de cor, turbidez e Coliformes totais, indicando que as reações de oxidação em fase homogênea e a adsorção são mecanismos de menor importância e podem ser desprezados.

-
- O sistema UV/H₂O₂/Fe³⁺ mostrou-se efetivo na destruição das células de *Escherichia coli* em 60 minutos de reação chegando à inativação de aproximadamente 97% das células bacterianas presentes no efluente sintético. Os resultados apresentados no sistema onde se utilizou a luz UV isoladamente sugerem a necessidade da utilização de um maior tempo de reação para se obter a inativação total das células. Contudo o uso do agente oxidante H₂O₂ e do Fe³⁺ favorece uma melhora expressiva no desempenho do processo de inativação. O sistema que operou utilizando o H₂O₂/CP apresentou um desempenho bastante favorável, mostrando-se promissor quando o objetivo do processo é a desinfecção de águas contaminadas.
 - Quanto à estabilidade do catalisador sólido CP, tanto as análises de microscopia óptica quanto as análises de XPS confirmam que o catalisador sólido não sofreu alterações expressivas em suas características químicas e texturais após os tratamentos administrados. As análises de microscopia óptica juntamente com as análises de ferro total realizadas nas amostras utilizadas no processo de filtração adsorbtiva e filtração adsorbtiva/oxidação catalítica reafirmaram os resultados obtidos pela análises de XPS, demonstrando a estabilidade do mesmo. O catalisador mineral recoberto com óxido de ferro CP manteve sua composição praticamente inalterada, demonstrando assim o seu potencial para ser utilizado em processos de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio no tratamento de efluentes.
 - Os resultados obtidos com os experimentos utilizando a planta piloto demonstraram que o processo de filtração/adsorbtiva quando utilizado conjuntamente com o processo de oxidação catalítica apresenta-se como uma tecnologia bastante promissora quando se busca como objetivo o reuso de esgoto sanitário tratado. A inativação dos microorganismos entéricos pode ser alcançada através deste processo, visto que no caso da turbidez e da cor se conseguiu chegar aos padrões internacionais exigidos para água de reuso. A concentração de peróxido de hidrogênio de 100 mg/L não é suficiente para destruição completa de coliformes totais, no tempo de residência de 10 minutos, mas resultados adicionais demonstraram que concentrações de peróxido de hidrogênio na ordem de 250 mg/L

foi suficiente para produzir efluente com as características necessárias para reuso, no tempo de contato de 10 min.

- O custo para a implementação de uma estação de tratamento de esgoto sanitário para reuso se mostrou acessível levando se em consideração principalmente a necessidade de determinadas regiões em encontrar fontes alternativas de captação de água, sendo o capital de investimento inicial recuperado em 12 meses de operação da planta.

7-Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDESSEMED, D.; NEZZAL, G.; BEN AIM, R. (2000). Coagulation-adsorption-ultrafiltration for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, v. 131, p. 307-314.

AGUIAR, A. M. S.; NETO, M. L. F.; BRITO, L. L. A.; REIS, A. A.; MACHADO, P. M. R.; SOARES, A.F. S.; VIEIRA, M. B. C. M.; LIBÂNIO M., (2002). Avaliação do emprego da radiação ultravioleta na desinfecção de águas com turbidez e cor moderadas. *Eng. Sanit. e Ambiental*, v. 7, p. 37-47.

AHN, K.H.; PARK, K.Y.; MAENG, S.K., SONG, K.G.; KIM, K.P.; LEE S.H.; KWEON, J.H., (2005). Color removal and disinfection with UV/H₂O₂ system for wastewater reclamation and reuse. *Water Science and Techno.: Water Supply*, v. 5, p. 51–57.

AIM, R.B.; VIGNESWARAN, S.; PRASANTHI, H.; JEGATHEESAN, V., (1997). Influence of particle size and size distribution in granular bed filtration and dynamic filtration. *Water Science and Techno.*, v.36, p. 207-215.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W., (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Res.*, v 36, p. 1143–1154.

AL-ANANZEH, N. M., (2004). Oxidation Processes: Experimental Study and Theoretical Investigations. *Tese de Doutorado*, Worcester Polytechnic Institute, p. 378.

AMAT, A.M.; ARQUES, A.; MIRANDA, M.A.; LÓPEZ, F. (2005)a. Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry. *Chemosphere*, v. 60, p. 1111–1117.

AMAT, A.M.; ARQUES, A.; LÓPEZ, F.; MIRANDA, M.A., (2005)b. Solar photocatalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Solar Energy*, v. 79, p. 393–401.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R., (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, v.53, p.51-59.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R., (2002). Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. *Water Res.*, v. 26, p. 4691- 4698.

ARAÚJO, R. P. Z.; MACEDO, J. A. B., (2001). Avaliação do processo de filtração pelo controle de qualidade microbiológico da água usada na fabricação de cápsulas. *Rev. Controle de Contaminação*, v.30, p. 26-38.

ARROJO, B.; MOSQUERA-CORRA, A.; GARRIDO, J. M.; MÉNDEZ, R.; FICARA, E.; MALPEI, F., (2005). A membrane coupled to a sequencing batch reactor for water reuse and removal of coliform bacteria. *Desalination*, v. 179, p. 109-116.

AWWA, (1995). STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.

BAI, R.; TIEN, C., (1997) Particle detachment in deep bed filtration. *J. of Colloid and Int. Science*, v. 186, p. 307-317.

BAI, R.; TIEN, C., (1999). Particle deposition under unfavorable surface interactions. *J. of Colloid and Int. Science*, v. 218, p. 488-499.

BAI, R.; TIEN, C., (2000). Effect of deposition in deep-bed filtration: determination and search of rate parameters. *J. of Colloid and Int. Science*, v. 231, p. 299-311.

BALCIOGLU, I.A.; OTKER, M., (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, v.50, p.85–95.

BASTOS, R. K. X.; BEVILACCQUA, P. D.; SILVA, C. A. B.; DORNELAS, F. L.; ASSUNÇÃO, F. A. L.; RIOS, E. N.; SILVA, A. F. S.; FREITAS, A. S.; COSTA, G. S., (2005). Tratamento de esgotos sanitários e usos múltiplos de efluentes. *Rev. Brasileira de Eng. Agrícola e Ambiental*, v.9, p. 164-170.

BATT, A. L.; BRUCE, I. B.; AGA, D. S., (2006). Evaluating the vulnerability of surface water to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environmental Pollution*, v. 142, p. 295-302.

BENJAMIN, M. M.; SLETTEN R. S.; BAILEY, R. P.; BENNETT, T., (1996). Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Water Res.*, v.. 30, p. 2609-2620.

BLUMENTHAL, U. J.; PEASEY, A.; RUIZ-PALACIOS, G.; AND MARA, D. D., (2000). Guidelines for the microbiological quality of treated wastewater used in agriculture: recommendations for revising WHO guidelines. *Special Theme – Environment and Health, Bulletin of the World Health Organization*, v.78 (9), p. 1104-1116.

BOAKE, M. J., (2006). Recycled water – case study: Gerringong Gerroa. *Desalination*, v. 188, p. 89-96.

BOLLER, M. A.; KAVANAUGH, M. C., (1995). Particle characteristics and headloss increase in granular media filtration. *Water Res.*, v. 29, p. 1139-1149.

BORSOI, Z.; CAMISÃO, M.L.; LANARI, L.; TORRES, S.; GOMES, S. M. (2002). Tratamento de esgoto: tecnologias acessíveis.

BRANDÃO, V.S.; MATOS, A.T.; FONTES, M. P. F.; MARTINEZ, M. A., (2003). Retenção e poluentes em filtros orgânicos operando com águas residuárias da suinocultura.

Rev. Brasileira de Eng. Agrícola e Ambiental, v. 07 -2, p. 329-334.

BRENNER, A.; SHACHAM, M.; CUTLIP, M. B., (2005). Applications of mathematical software packages for modeling and simulations in environmental education. *Environmental Modelling & Software*, v. 20, p. 1307-1313.

BRITO, L. P.; TINÔCO, J. D., (2000). Reutilização de águas residuárias tratadas em limpeza viária na cidade de Natal – RN. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre – RS.

CARON, E.; CHEVREFILS JR., G.; BARBEAU, B.; PAYMENT, P.; PRÉVOST, M., (2007). Impact of microparticles on UV disinfection of indigenous aerobic spores. *Water Res.*, v. 41, p. 4546 – 4556.

CASAN (2007). Companhia de Águas e Saneamento de Santa Catarina.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; CALAMARI, D.; FANELLI, R.; ZUCCATO, E., (2005). A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters. *J. of Chromatography A*, v. 1092, p. 206-215.

Chem Finder (2007). <http://chemfinder.cambridgesoft.com/> site acessado em novembro de 2007.

CHIN, A.; BÉRUBE, P.R., (2005). Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water Res.*, v. 39 2136–2144.

CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J., (2004). Linear correlation between inactivation of *Escherichia coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Res.*, v. 38, p. 1069-1077.

DANTAS, T.L.P., (2005). Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, p.70–77.

DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J.; RODRIGUES, A.E.; MOREIRA, R.F.P.M., (2006). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Eng. J.*, v. 118, p. 77-82.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I., (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Rede Cyted*, p. 3-26.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P.; MATTUSCH, J.; EINICKE, W.D; WENNRICH R. , (2001). Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Eng. J.*, v. 81, p. 187-195.

EPA Guidelines for Water Reuse, (2004). U.S. Environmental Protection AgencyEPA/625/R-04/108.

EPA Handbook - Advanced Photochemical Oxidation Processes, (1998). EPA/625/R-98/004.

FARIZOGLU, B.; NUHOGLU, A.; YILDIZ, E.; KESKINLER, B., (2003). The performance of pumice as a filter bed material under rapid filtration conditions. *Filtration & Separation*, v. 40, issue 3, p. 41-47.

FERRETTO, L.; GLISENTI, A., (2002). Study of the surface acidity of an hematite powder. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 187, p. 119–128.

FILTRATION + SEPARATION (2004). www.filtsep.com/

FLIPPER TECNOLOGIA AMBIENTAL (2005).www.flipper.ind.br/

FUGATE, D.; CHANT, B., (2006). Aggregate settling velocity of combined sewage overflow. *Marine Pol. Bulletin*, v. 52, p. 427-432.

GALLARD, H.; DE LAAT, J., (2000). Kinetic modeling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Res.*, v.34, p. 3107-3116.

GASPAR, P. M. F. (2003). Pós-tratamento de efluente de reator UASB em sistema de lodos ativados visando a remoção biológica do nitrogênio associada a remoção físico-químico do fósforo. *Dissertação de Mestrado*, USP.

GEBHARDT, W.; SCHRÖDER H., (2007). Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. of Chromatography A*, v.1160, p. 34–43.

GEHR, R.; WAGNER, M.; VEERASUBRAMANIAN, P.; PAYMENT, P., (2003). Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Res.*, v.37, p. 4573–4586.

GIMENO, O.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J., (2005). Phenol and substituted phenols AOPs remediation. *J. of Hazardous Materials B*, v.119 99–108.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., (2004)a. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Res.*, v. 8, p. 501–551.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., (2004)b. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Res.*, v. 8, p. 553–597.

GOLET, E. M.; ALDER, A. C.; HARTMANN, A.; TERNES, T. A.; GIGER, W., (2001). Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. *Anal. Chemistry*, v. 73, p. 3632-3638.

GONÇALVES, R. F.; FILHO, B. C.; CHERNICHARO, C. A. L.; LAPOLLI, F. R., (2003). Desinfecção de Esgoto Sanitário. Rio de Janeiro : ABES, Projeto PROSAB, p. 221, ISBN 85-86552-72-0.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A., (2001). Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. *Química Nova*, ed. especial, p. 19-30.

HAMODA, M. F.; AL-GHUSAIN, I.; AL-MUTAIRI, N. Z., (2004). Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse. *Desalination*, v. 164, p. 203-211.

HASSEN, A.; HEYOUNI, A.; SHAYEB, H.; CHERIF, M.; BOUDABOUS, A., (2000). Inactivation of indicator bacteria in wastewater by chlorine a kinetics study. *Bioresource Techno.*, v. 72, p.85-93.

HEMMINGS, D. G.; FITZPATRICK, C. S. B., (1997). Pressure signal analysis of combined water and air backwash of rapid gravity filters. *Water Res.*, v. 31, p. 356-361.

HENNIG, H., (1999). Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 182, p. 101-123.

HERRMANN, J., (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115–129.

HERRERA, F.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; ALBERS, P.; KIWI, J., (2001). Catalytic decomposition of the reactive dye uniblue A on hematite. Modeling of the reactive surface. *Water Res.*, v. 35, p. 750-760.

HERRERA, P.; BURGHARDT, R.; HUEBNER, H. J.; PHILLIPS, T. D., (2004). The efficacy of sandimmobilized organoclays as filtration bed materials for bacteria. *Food Microbiology*, v. 21, p. 01-10.

HESPANHOL, I. Potencial de reuso de água no Brasil – agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos. Acesso pela internet em 2005
www.aguabolivia.org/situacionaguaX/IIIEncAguas/contenido/trabajosverde/TC-158.htm.

HOWELL, J.A., (2004). Future of membranes and membrane reactors in green technologies and for water reuse. *Desalination*, v. 162, p.1-11.

HUNT, N.K.; MARINAS, B. J., (1997). Kinetics of *Escherichia coli* inactivation with ozone. *Water Res.*, v. 31, p. 1355-1362.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; GAMAL EL-DIN, M., (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Eng.*, v.28, p. 353–414.

JAY, J. M., (1978). Microbiologia moderna de los alimentos. Ed. Acribia, capítulo 3, página 29.

JEON, B. H.; DEMPSEY, B. A.; BURGOS, W. D.; ROYER, R. A., (2003). Sorption kinetics of Fe(II), Zn (II), Co(II), Ni(II), Cd(II) and Fe(II)/Me(II) onto hematite. *Water Res.*, v. 37, p. 4135-4142.

JIN, Z.; ZHANG, Z.; MENG, L., (2006). Effects of ozone method treating carbon fibers on mechanical properties of carbon/carbon composites. *Materials Chem. and Physics*, v. 97, p. 167–172.

JOJACO (2007). Indústria e Comércio de Filtros Purificadores JOJACO Ltda.

KANG, Y. W.; CHO, M. J.; HWANG, K. Y., (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Res.*, v.33, p. 1247-1251.

KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A. I., (2002). Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Res.*, v. 36, p. 5141-5155.

KATSUMATA, H.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; YOBIKO, Y., (2005). Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction. *Chemical Eng. J.*, v. 108, p. 269–276.

KOCHER, J.; DVORAK, B.; SKIPTON, S., (2004). Drinking water treatment: Activated Carbon Filtration. *Water Conditioning & Purification Magazine*, v. 46-6, p. 30-33.

KOIVUNEN, J.; HEINONEN-TANSKI, H., (2005). Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Res.*, v. 39, p.1519-1526.

KOSAKA, K.; YAMADA, H.; SHISHIDA K.; ECHIGO, S.; MINEAR, R. A.; TSUNO, H.; MATSUI, S., (2001). Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products. *Water Res.* v. 35, nº. 15, p. 3587–3594.

KSIBI, M., (2006). Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Eng. J.*, v. 119, 161–165.

KUZNETSOVA, E.V.; SAVINOV, E.N.; VOSTRIKOVA, L.A.; PARMON V.N., (2004). Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. *Appl. Catalysis B: Environmental*, v. 51, p. 165–170.

KURODA, E. K., (2006). Remoção de células e subprodutos de *Microsystis spp.* por dupla filtração, oxidação e adsorção. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo.

KWAN, W.P., (2003). Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of iron and iron oxides. *Tese de Doutorado*. Massachusetts Institute of Technology.

LABAS, M. D.; MARTÍN, C. A.; CASSANO, A. E., (2005). Kinetics of bacteria disinfection with UV radiation in an absorbing and nutritious medium. *Chemical Eng. J.*, v. 114, p. 87–97.

LABAS, M. D.; BRANDI, R. J.; MARTÍN, C. A.; CASSANO, A. E., (2006). Kinetics of bacteria inactivation employing UV radiation under clear water conditions. *Chemical Eng. J.*, v. 121, p. 135–145.

LAI, C. H.; CHEN, C. Y., (2001). Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere*, v. 44, p.1177-1184.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M., (1993).Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 671-698.

LEUPIN, O. X.; HUG, S. J., (2005). Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Res.*, v. 39, p. 1729–1740.

LIN, S. H.; LO, C. C., (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* v. 31, nº. 8, p. 2051-2056.

LINDBERG, R.; JARNHEIMER, P.A.; OLSEN, B.; JOHANSSON, M.; TYSKLIND, M., (2004). Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase

extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*, v. 57, p. 1479-1488.

LUKASIK, J.; CHENG, Y.; LU, F.; TAMPLIN, M.; FARRAH, S. R., (1999). Removal of microorganisms from water by columns containing sand coated with ferric and aluminum hydroxides. *Water Res.*, p. 769-777.

LUBELLO, C.; GORI, R.; NICESE, F. P.; FERRINI, F., (2004). Municipal-treated wastewater reuse for plant nurseries irrigation. *Water Res.*, v. 38, p. 2939-2947.

MACHADO, L. L., (2007). Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisador da peroxidação de efluentes têxteis. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina, 86-91.

MACHAIRAS, A., (2004). The UV/H₂O₂ advanced oxidation process in UV disinfection units: removal of selected phosphate esters by hydroxyl radical. *Dissertação de Mestrado*. Massachusetts Institute of Technology.

MADEIRA, V. S., (2003). Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas naturais. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina.

MADUNGWE, E.; SAKURINGWA, S., (2007). Greywater reuse: A strategy for water demand management in Harare. *Physics and Chemistry of the Earth*, v.32, p. 1231–1236.

MALIK, P. K. (2004). Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazardous Materials B*, v. 113, p. 81–88.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F., (2003). Reuso de água. São Paulo, USP, ed. Manole, ISBN 85-204-1450-8.

MARRARA, D. A. F., (2005). Filtração lenta em areia, manta não tecida e carvão ativado como pós-tratamento de efluentes domésticos e reuso. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas.

MATAK, K. E.; SUMNER, S. S.; HOVINGH, E.; WOROBO, R. W.; HACKNEY, C. R.; PIERSON, M. D., (2004). Inactivation by UV Irradiation of Escherichia coli in Milk of different temperatures and milk fat percentages. Página da internet acessada julho 2007- [http:// scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12012004-170927/unrestricted/ETD2.pdf](http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12012004-170927/unrestricted/ETD2.pdf).

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R., (2003). Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, v. 26, nº 3, p. 373-380.

METCALF AND EDDY., (1991). Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse, 3rd Edition, McGraw Hill, New York.

MOHSEN, M. S., (2004). Treatment and reuse of industrial effluents: Case study of a thermal power plant. *Desalination*, v.167, p.75-86.

MONTEIRO, P. C. G., (2005). Viabilidade do uso da radiação solar na desinfecção da água. *Dissertação de Mestrado*. Universidade de Brasília, www.crid.or.cr/crid/CD_Agua/pdf/por/doc14605/doc14605.pdf.

MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; MADEIRA, V. S., (2003). Método para o tratamento de águas ferruginosa e/ou manganosa. Patente INPI, Brazil, PI0304474-2.

MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H.J.; MADEIRA, V. S.; HUMERES, E., (2004)a. Removal of iron from water using adsorbent carbon. *Separation Science and Techno.*, v.39, p.267-281.

MOREIRA, R.F.P.M.; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J. (2004)b. Compósito granular para a remoção de contaminantes em águas e processos para produção dos mesmos, Patente PI0405916-6, INPI.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M.V.; CARRASCO-MARÍN F., (2000). Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, v. 38 p. 1995–2001.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, (2005) www.nist.gov/

NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G., (2005). Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Solar Energy*, v. 79, p. 384–392.

NUNOSHIBA, T.; OBATA, F.; BOSS, A. C.; OIKAWA, S.; MORI, T.; KAWANISHI, S.; YAMAMOTO, K., (1999). Role of Iron and Superoxide for Generation of Hydroxyl Radical, Oxidative DNA Lesions, and Mutagenesis in *Escherichia coli*. *J. of Biological Chemistry*, v. 274, n°. 49, p. 34832–34837.

OENNING JUNIOR, A., (2006). Avaliação de tecnologias avançadas para o reuso de água em indústria metal-mecânica. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Paraná, p. 194-203.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M., (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v. 40, p. 2177-2183.

PETROVIC', M.; GONZALEZ S.; BARCELO D., (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, No. 10, p. 685-696.

POLYMATH 6.0 (2006). www.che.utexas.edu/cache/polymath%20introduction/intro.htm
acesso a página da internet em março de 2006.

PROSAB – Esgoto: Desinfecção de efluentes sanitários, Volume 3 (2003).

QUESNEL, D.; NAKHLA, G., (2005). Optimization of the aerobic biological treatment of thermophilically treated refractory wastewater. *J. of Hazardous Materials B*, v.125, p. 221–230.

REDMAN, J.A.; GRANT, S.B.; OLSON, T.M.; ESTES, M.K., (2001). Pathogen filtration, heterogeneity, and the potable reuse of wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 1798–1805.

RENEW, J. E.; HUANG, C. H., (2004). Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *J. of Chromatography A*, v. 1042, p. 113–121.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C., (2005). Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus sp.* and bacterial community present in wastewater. *Catalysis Today*, v. 101, p. 331–344.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C., (2006). Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 222–231.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C., (2007). Absence of *E. coli* regrowth after Fe³⁺ and TiO₂ solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. *Catalysis Today*, v. 124, p. 204–214.

ROCHA, A. M. P., (2003). Identificação nebulosa da concentração de oxigênio dissolvido do tanque de aeração de uma estação de tratamento de esgotos por lodos ativados. *Dissertação de Mestrado*, USP.

RODRIGUEZ, M.; MALATO, S.; PULGARIN, C.; CONTRERAS, S.; CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S., (2005). Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, v. 79, p. 360–368.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U., (2006). Comparison of the efficiency of $\cdot\text{OH}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Water Res.*, v. 40, p. 3695 – 3704.

RxList – The internet drug index (2007). www.rxlist.com/cgi/generic/oflox.htm - site acessado em novembro de 2007.

SABESP (2007). www.sabesp.com.br. site acessado em setembro de 2007.

SANTOS NETO, J. V.; OLIVEIRA, F. F.; CHIABAI, R.; MORGAN, L. S.; ZANDONADE, E.; BAZZANELLA B. B.; GONÇALVES, R. F., (2004). Filtração terciária para polimento do efluente de uma ETE tipo UASB + biofiltros aerados submersos. www.abes-es.org.br.

SANTOS, K. D.; HENRIQUE, I. N.; SOUZA, J. T.; LEITE, V. D., (2006). Utilização de esgoto tratado na fertirrigação agrícola. *Rev. de Biol. e Ciências da Terra*, v.1, 2º semestre.

SAITO, T.; IWASE, T.; HORIE, J.; MORIOKA, T., (1992). Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO_2 on mutants streptococci. *J. of Photochemistry and photobiology B: Biology*, v. 14, nº 4, p. 369-379.

SAUER, T. (2006). Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado. *Tese Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, p. 21-23.

SAUER, T., (2004). Tratamento de efluentes de curtumes através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguido por adsorção em carvão ativado. *Exame de qualificação para doutorado*, UFSC.

SAUER, T., (2002). Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. *Dissertação de Mestrado*, UFSC.

SAUER, T; CASIRIL, L.; OBERZINER, A. L.; MOREIRA, R. F. M. P., (2006). Modeling of adsorptive filtration of a leather dye in a fixed bed column. *Separation Science and Techno.* (in press).

SCALIZE, P. S.; SITA, W.; LEITE, W. C. A., (2003). Desempenho de uma estação de tratamento de esgoto pelo processo de lodos ativados operando por batelada. 33ª Assembléia Nacional dos Serviços Municipais de Saneamento – ASSEMAE, São Paulo. www.semasa.sp.gov.br – site acessado em julho de 2007.

SCHURMAN, J. J., (2001). Antibacterial activity of hydrogen peroxide against *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella spp.* in fruit juices, both alone and in combination with organic acids. *Master of Science*, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.

SCHRANK, S. G., (2003). Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação. *Tese de Doutorado*, UFSC.

SCHRÖDER, H. Fr.. (1998). Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment. *Wat. Sci. Technol.*, v. 38, p.151-158.

SELVAM, K.; MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN M., (2005). Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-fenton degradation of reactive orange 4 by solar light. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 89, p. 61–74.

SEMCHYSHYN, H.; BAGNYUKOVA, T.; STOREY, K.; LUSHCHAK, V., (2005). Hydrogen peroxide increases the activities of soxRS regulon enzymes and the levels of oxidized proteins and lipids in *Escherichia coli*. *Cell Biol. International*, v. 29, p. 898-902.

SEMURA, K. A.; RICCITELLI, M.; GONÇALVES, M. C., (2004). Estudo para implantação de reuso e proposição de parâmetros de qualidade para usos urbanos não potáveis a partir das ETEs da RMSP, Anais do XV Encontro Técnico AESABESP, T. 24, 8PP.

SHARMA, S. K.; PETRUSEVSKI, B.; HEIJMAN, B.; SCHIPPERS, J. C., (2003). Prediction of iron (II) breakthrough in adsorptive filters under anoxic conditions. *J. of Water Supply: Research and Techno.*, v. 52-8, p. 529-544.

SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G., (2005). Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*.

SHU, H.; CHANG, M., (2005). Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments*, v. 65, p. 25-31.

SILVA, C. A.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A.; COSTA, C. A., (2004). Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater. *Chemosphere*, v. 55, p. 19–26.

SKOURAS, E. D.; BURGANOS, V. N.; PARASKEVA, C. A.; PAYATAKES, A. C., (2007). Simulation of the dynamic behavior of horizontal granular filters. *Separation Purification Techno.*, v. 56, p. 325-339.

SOARES, H. M., (2004). Tratamento de Efluentes. Apostila Curso de Pós-graduação em engenharia química. UFSC.

SONUNE, A.; GHATE, R., (2004). Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, v. 167, p. 55-63.

SOSA, E.; CABRERA-SIERRA, R.; OROPEZA, M. T.; HERNÁNDEZ, F.; CASILLAS, N.; TREMONT, R.; CABRERA, C.; GONZÁLEZ I., (2003). Electrochemically grown passive films on carbon steel (SAE 1018) in alkaline sour médium. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1665/1674.

SPRUCE, F., (2004). Deep bed filtration attains new levels of performance. *Filtration + Separation*, p. 28-30.

STEVENSON, D. G., (1997). Flow and filtration through granular media – the effect of grain and particle size dispersion. *Water Res.*, v. 31, p. 310-322.

SUH, J. H.; MOHSENI, M., (2004). A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide. *Water Res.*, v. 38, p. 2596–2604.

TEIXEIRA, A. R.; SANTOS, E. P. C.; PÁDUA, V. L.; HELLER, L.; DI BERNARDO, L.; LIBÂNIO, M., (2004). A confiabilidade analítica dos valores de turbidez da água filtrada e seu efeito no cumprimento do padrão de potabilidade. *Eng. Sanitária e Ambiental*, v. 9 - Nº 1, p. 65-72.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F., (2004). Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Caderno Temático Volume 3, UNICAMP.

THIRUNAVUKKARASU, O. S.; VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. S.; TANJORE S., (2002). Organic arsenic removal from drinking water. *Urban water*, v. 4, p. 415-421.

THOMPSON, A., (2005). The fate and removal of pharmaceuticals during sewage treatment. *Tese de doutorado*. Cranfield University.

TRUESDAIL, S. E.; LUKASIK, J.; FARRAH, S. R.; SHAH, D. O.; DICKINSON, R. B., (1998). Analysis of bacterial deposition on metal (hydr)oxide-coated sand filter media. *J. of Colloid and Int. Science*, v. 203, p. 369-378.

TUERK, J.; REINDERS, M.; DREYER, D.; KIFFMEYER, T. K.; SCHMIDT, K. G.; KUSS, H. M., (2006). Analysis of antibiotics in urine and wipe samples from environmental and biological monitoring – comparison of HPLC with UV-, single MS- and tandem MS-detection. *J. of Chromatography B*, v.831, p. 72-80.

TURIEL, E.; BORDIN, G.; RODRÍGUEZ, A. R., (2003). Trace enrichment of (fluoro) quinolone antibiotics in surface waters by solid-phase extraction and their determination by liquid chromatography ultraviolet detection. *J. of Chromatography A*, v. 1008, p. 145-155.

VARGAS, G. D. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SPRICIGO, D.; JOSÉ, H. J., (2007). Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso. *Anais do XVIII Encontro Técnico AESABESP*, p.10, PAP0063, São Paulo.

VON SPERLNG, M. (2005). Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos - Volume 1. Belo Horizonte (MG), Editora UFMG, 3ª ed., ISBN: 85-7041-114-6.

VON SPERLNG, M. (2002). Lodos Ativados - Volume 4. Belo Horizonte (MG), Editora UFMG, 2ª ed., ISBN: 85-7041-129-4.

WAGNER, M.; BRUMELIS D.; GEHR R., (2002). Disinfection of Wastewater by Hydrogen Peroxide or Peracetic Acid: Development of Procedures for Measurement of Residual Disinfectant and Application to a Physicochemically Treated Municipal Effluent. *Water Environment Res.*, v. 74, nº1, p. 33-50.

WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J.; TEEL, A. L., (2003). Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Advances in Environmental Res.* v. 7, p. 961–968.

WIECHETECK, G. K.; BENINI, B. D. S.; BERNARDO, L. D., (2004). Removal of humic substances using double filtration using coarse sand or gravel upflow filter. *Eng. Sanitária e Ambiental*, v.9, nº 2, p.156-164.

WILLIAMS, G. J.; SHEIKH, B.; HOLDEN, R. B.; KOURETAS, T. J.; NELSON, K. L., (2007). The impact of increased loading rate on granular media, rapid depth filtration of wastewater. *Water Res.*, v.41, p. 4535-4545.

WINTERBOURN, C.C., (1995). Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction. *Toxicology Letters*, v. 82/83, p.969-974.

YANAGIDA, T.; KAGAKU, B.; GAKKAI SHUPPAN S., (1981). Tokyo, Japan, p. 405-406.

YAMAGIWA, K.; SHIMIZU, H.; TAKAHASHI, K.; YOSHIDA, M.; OHKAWA, A., (2001). Disinfection kinetics of *Legionella pneumophila* by hydrogen peroxide. *J. of Chem. Engineering of Japan*, v.34, p. 1074-1077.

YOSHPE-PURER, Y. and HENIS, Y., (1976). Factors affecting catalase level and sensitivity to hydrogen peroxide in *Escherichia coli*. *Appl. and Environmental Microbiology*, v.32, nº4, p. 465-469.

ZHOU, J.; SUI, Z.; ZHU, J.; LI, P.; CHEN, D.; DAI, Y.; YUAN, W., (2007). Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, v.45, p. 785–796.

ZOUBOULIS, A. L., KYDROS, K. A., MATIS, K. A., (1995). Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines, *Water Res.*, v.29, p.1755-1760.

8-Apêndice

ARTIGOS PUBLICADOS E/OU SUBMETIDOS ATÉ FEVEREIRO DE 2008

1. VARGAS, G. D. L. P.; SPRICIGO, D.; MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso . *Revista Hydro*, v. 16, p. 42 - 47, 2008.
2. VARGAS, G. D. L. P.; SPRICIGO, D.; MOREIRA, R. F. P. M; PERUCH, M. G. B. Inactivation of Coliforms and *Escherichia coli* ATCC 25922 by catalytic and non-catalytic peroxidation. *J. Hazardous Materials*, artigo submetido.

TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO ATÉ FEVEREIRO DE 2008:

1. VARGAS, G. D. L. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SPRICIGO, D.; JOSE, H. J. Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso. XVIII Encontro Técnico AESABESP e XVIII Feira Nacional de Materiais e Equipamentos para Saneamento, 2007, São Paulo – SP, agosto de 2007.
2. VARGAS, G. D. L. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SPRICIGO, D.; JOSE, H. J. Polimento de esgoto sanitário para a obtenção de água de reuso através de filtração e oxidação catalítica. III Workshop - Gestão e reuso de água na indústria, Florianópolis - SC, novembro de 2007.
3. VARGAS, G. D. L. P.; SPRICIGO, D. ; MOREIRA, R. F. P. M. . Tratamento terciário de esgoto sanitário para reuso de água através da filtração adsorbtiva em leito de carvão granular. Carbono 2007 - IV Congresso Brasileiro de Carbono, Gramado - RS, novembro de 2007.
4. VARGAS, G. D. L. P; SPRICIGO, D.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. . Polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso. IV EPOA - Encontro sobre aplicações ambientais de processos oxidativos avançados, Cubatão, outubro de 2007.
5. VARGAS, G. D. L. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SPRICIGO, D.; MADEIRA, V. S. Inactivation of *Escherichia coli* ATCC 25922 by catalytic and noncatalytic peroxidation. 27th Latin American Congress on Chemistry and the 6th International Congress on Chemistry and Chemical Engineering, Havana, 2006.

6. VARGAS, G. D. L. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SPRICIGO, D.; JOSE, H. J. Inativação de Coliformes através da oxidação catalítica e não-catalítica com peróxido de hidrogênio. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Santos – SP, setembro de 2006.
7. VARGAS, G. D. L. P.; SPRICIGO, D.; MOREIRA, R. F. P. M. Inativação de coliformes através de processo oxidativo avançado para a obtenção de águas de reuso. XVI Seminário de Iniciação Científica, Florianópolis – SC, 2006.
8. VARGAS, G. D. L. P. Adsorptive filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse. ENPROMER - Mercosur Congress on Chemical Engineering, Mangaratiba, Rio de Janeiro, agosto de 2005.
9. VARGAS, G. D. L. P.; SPRICIGO, D.; MOREIRA, R. F. P. M. Desinfecção e tratamento terciário de esgoto sanitário através do processo fenton heterogêneo. III Encontro sobre aplicações ambientais de processos oxidativos avançados, Campinas – SP, 2005.

PRODUTO TECNOLÓGICO

1. VARGAS, G. D. L. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; SAUER, T.; PERUCH, M. G. B.; JOSE, H. J.; CASARIL, L.; MENDONCA, V. P.; BERTOLDI, A. L.; MADEIRA, V. S.; DOMENICO, M. Compósito granular para remoção de contaminantes em águas de processos para produção dos mesmos. Áreas do conhecimento: Engenharia Química. Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários, Home page: www.inpi.gov.br, PI 0405916-6, data 21/12/2004.
2. VARGAS, G. D. L. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; MADEIRA, V. S.; SPRICIGO, D. Processo de polimento de esgoto sanitário tratado para obtenção de água de reuso. Áreas do conhecimento: Engenharia Química. Referências adicionais: Brasil/Português. Pedido de patente encaminhado em 2008.